UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

1948-1949 -- N° 343

ÉTUDE COLORIMÉTRIQUE DES RÉACTIONS DE L'ION Fe III SUR QUELQUES DÉRIVÉS ORGANIQUES

PHÉNYLPYRUVATE DE SODIUM
SULFATE D'ORTHOXYQUINOLEINE
OXYHYDROMÉTHYLQUINOLEINE
ACIDE IODOXYQUINOLEINE SULFONIQUE
ACIDE PHÉNYLQUINOLEINE CARBONIQUE
IODOCHLOROXYQUINOLEINE
ACIDE SULFOSALICYLIQUE ET SULFOSALICYLATE DE SODIUM
TANNATE D'OREXINE — TANINS — ACIDE GALLIQUE
ACIDE THIOACÉTIQUE ET SULFURE DE SODIUM

ESSAIS D'APPLICATION au DOSAGE de L'ION FERRIQUE

Travail du Laboratoire de Toxicologie et Hygiène Appliquée
(Professeur R. CASTAGNOU)

THÈSE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ

Mention « Pharmacie »

Présentée et soutenue publiquement le Mardi 28 Juin 1949

PAR

GABRIEL GAUCHER

PHARMACIEN

LAURÉAT DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX

Né à Saint-Jean de Liversay (Charente-Maritime), le 30 Septembre 1922

Examinateurs de la Thèse :

MM. CASTAGNOU, professeur .... *Président*
CHELLE, professeur .....
CREYX, professeur ..... *Juges*
MESNARD, professeur ....

IMPRIMERIE CENTRALE
69, COURS NATIONAL -- SAINTES

1949

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536518_0046

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ MIXTE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

1948-1949 -- N° 343

ÉTUDE COLORIMÉTRIQUE DES RÉACTIONS DE L'ION Fe III SUR QUELQUES DÉRIVÉS ORGANIQUES

PHÉNYLPYRUVATE DE SODIUM
SULFATE D'ORTHOXYQUINOLEINE
OXYHYDROMÉTHYLQUINOLEINE
ACIDE IODOXYQUINOLEINE SULFONIQUE
ACIDE PHÉNYLQUINOLEINE CARBONIQUE
IODOCHLOROXYQUINOLEINE
ACIDE SULFOSALICYLIQUE ET SULFOSALICYLATE DE SODIUM
TANNATE D'OREXINE — TANINS — ACIDE GALLIQUE
ACIDE THIOACÉTIQUE ET SULFURE DE SODIUM

ESSAIS D'APPLICATION au DOSAGE de L'ION FERRIQUE

Travail du Laboratoire de Toxicologie et Hygiène Appliquée
(Professeur R. CASTAGNOU)

THÈSE POUR LE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ

Mention « Pharmacie »

Présentée et soutenue publiquement le Mardi 28 Juin 1949

PAR

GABRIEL GAUCHER

PHARMACIEN

LAURÉAT DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX
Né à Saint-Jean de Liversay (Charente-Maritime), le 30 Septembre 1922

Examinateurs de la Thèse :

MM. CASTAGNOU, professeur .... *Président*
CHELLE, professeur .....
CREYX, professeur ..... *Juges*
MESNARD, professeur ....

IMPRIMERIE CENTRALE
69, COURS NATIONAL -- SAINTES
1949

FACULTÉ de MÉDECINE et de PHARMACIE de BORDEAUX

DOYEN : M. PORTMANN — **ASSESSEUR :** M. CHELLE

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. DENIGÈS, A. MANDOUL, PETGES, GUYOT, ANDÉRODIAS, ROCHER, LANDE, DUVERGEY, CARLES, LEURET, PÉRY, LABAT, CHARRIER.

PROFESSEURS :

	MM.
Clinique médicale	DUPÉRIÉ, CREYX
Clinique chirurgicale et gynécologique	MASSÉ
Clinique Chirurgicale	PAPIN
Clinique d'accouchements	RIVIÈRE
Anatomie pathologique et microscopie clinique	de GRAILLY
Anatomie	VILLEMIN
Clinique d'anatomie générale et histologie	G. DUBREUIL
Hygiène et clinique de la tuberculose	PIÉCHAUD
Médecine légale et médecine du travail	DERVILLÉE
Electroradiologie et clinique d'électricité médicale	REBOUL
Chimie	CHELLE
Matière médicale	GOLSE
Pharmacie	VITTE
Clinique médicale des maladies des enfants	FONTAN

	MM.
Physiologie	FABRE
Zoologie et parasitologie	SIGALAS
Médecine expérimentale	AUBERTIN
Clinique ophtalmologique	BEAUVIEUX
Clinique chirurgicale infantile et orthopédie	LOUBAT
Clinique des maladies infectieuses	DAMADE
Chimie biologique et médicale	MACHEBOEUF
Physique médicale et pharmaceutique	PIFFAULT
Médecine coloniale et clinique des maladies exotiq.	BONNIN
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques	JOULIA
Clinique des maladies des voies urinaires	DARGET
Clinique des maladies nerveuses ou mentales	DELMAS-MARSALET
Clinique d'oto-rhino-laryngologie	PORTMANN
Toxicologie et Hygiène appliquée	CASTAGNOU
Clinique odonto-stomatologique	DUBECQ
Botanique et Cryptogamie	GIRARD

Professeurs sans chaire : MM. PERRENS (Maladies mentales), DUFOUR (Anatomie), MESNARD (Pharmacie)

AGRÉGÉS EN EXERCICE :

	MM.
Physiologie	N...
Médecine générale	BROUSTET, SARIC, DUBARRY, J. TRAISSAC, BERGOUIGNAN
Chirurgie générale	N..., MAGENDIE, POUYANNE, LAUMONIER, CHAVANNAZ

	MM.
Obstétrique	MAHON
Ophtalmologie	BESSIÈRE
Oto-rino-laryngologie	DESPONS
Dermatologie et syphiligraphie	LE COULANT
Chimie médicale	TAYEAU
Chimie générale pharmaceutique et toxicologie	N...
Histoire naturelle médicale et parasitologie	N...
Histologie	MAYER
Pédiatrie et puériculture	VERGER
Médecine légale et médecine du travail	L'ÉPÉE
Electro-radiologie	LACHAPÈLE
Odonto-stomatologie	MARONNEAUD

MAITRE DE CONFÉRENCES :

Physique pharmaceutique ..... M. BLANQUET

COURS COMPLÉMENTAIRES :

	MM.
Médecine opératoire	MAGENDIE
Accouchements	N...
Puériculture	PÉRY
Zoologie et parasitologie	N...
Urologie	N...
Législation pharmaceutique	POPLAWSKI
Ophtalmologie	N...
Anatomie	RIGAUD

	MM.
Chimie minérale	N...
Pharmacie galénique	MESNARD
Bactériologie	MOUREAU
Physiologie	Mlle ROUGIER
Chimie biologique	NEUZIL
Parasitologie et biologie appliquées	PAUTRIZEL
Pathologie chirugicale	LAUMONIER

Le Secrétaire de la Faculté : ROUGERIE.

Par délibération du 5 Août 1879, la Faculté a arrêté que les opinions émises dans les Thèses qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle entend ne leur donner ni approbation ni improbation.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A MA GRAND'MÈRE

A MES PARENTS

A MA FIANCÉE

A MA FAMILLE

A MES AMIS

A MES CAMARADES DU LABORATOIRE

A LA MÉMOIRE DE MON MAITRE DE STAGE

MONSIEUR LOUIS MARTIN

PHARMACIEN

A MONSIEUR LE DOCTEUR CAZAUX

DOCTEUR ÈS SCIENCES
CHARGÉ DE COURS COMPLÉMENTAIRES
A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE
CROIX DE GUERRE
OFFICIER D'ACADÉMIE

Dont la collaboration nous a permis la mise au point de ce travail.

Avec notre respectueuse sympathie et l'assurance de nos sentiments reconnaissants.

A MONSIEUR LE DOCTEUR BLANQUET

MAITRE DE CONFÉRENCES
A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

Qui nous a aimablement conseillé au cours de nos travaux.

Nous l'assurons de notre sincère reconnaissance.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR MESNARD

OFFICIER D'ACADÉMIE

En témoignage de notre profond respect.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR CREYX

PROFESSEUR DE CLINIQUE MÉDICALE
MÉDECIN DES HOPITAUX
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR
CROIX DE GUERRE
OFFICIER DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE

Avec nos sentiments respectueux et dévoués.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR CHELLE

PROFESSEUR DE CHIMIE
MEMBRE CORRESPONDANT DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR
OFFICIER DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE
CHEVALIER DE L'ORDRE DE LA SANTÉ PUBLIQUE

Qui nous a toujours manifesté au cours de nos études une grande sympathie.

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE

MONSIEUR LE PROFESSEUR CASTAGNOU

PROFESSEUR DE TOXICOLOGIE ET HYGIÈNE APPLIQUÉE
PHARMACIEN-CHEF
DE L'HOPITAL PSYCHIATRIQUE DE CHATEAU-PICON

Vous avez dirigé nos études avec un dévouement inlassable et nous avez permis d'élaborer la thèse que nous présentons aujourd'hui. Vous nous avez entouré d'une affection délicate dont le réconfort nous a été précieux. Permettez à celui qui vous doit sa formation de vous offrir ce travail en modeste hommage de sa reconnaissance et de son affectueux respect.

INTRODUCTION

La sensibilité de la réaction que donne le Phénylpyruvate de sodium en présence d'ion FeIII, nous a incité à étudier les possibilités de dosage du fer par ce dérivé.

Le processus opératoire mis au point, nous avons poursuivi l'étude des réactions obtenues en présence d'un certain nombre de produits organiques. Nous avons choisi de préférence ceux donnant une coloration verte et plus particulièrement les dérivés de la quinoléine.

Chaque composé fournit la matière d'un chapitre.

— Le chapitre I est consacré à un bref historique des dosages du fer.

— Le chapitre II se rapporte à l'action du phénylpyruvate de sodium.

— Les chapitres III à VII, à celles des dérivés de la quinoléine.

— Le chapitre VIII traite de l'action de l'acide sulfosalicylique et de son sel de sodium.

— Le chapitre IX, d'un certain nombre de dérivés tanniques.

— Le chapitre X, de l'acide thioacétique et du sulfure de sodium.

CHAPITRE PREMIER

REVUE DES MÉTHODES DE DOSAGE DES IONS Fe II et Fe III

Les premières techniques de dosage du fer remontent au XIXe siècle. Inutilisées de nos jours, elles sont intéressantes par le fait qu'elles constituent le substratum chimique de nos connaissances sur la question.

Nous nous proposons, au cours de ce chapitre, de grouper en une sorte de synthèse les principaux dosages de fer connus à ce jour.

Nous les diviserons en trois catégories :

Les méthodes pondérales;
» » volumétriques;
» » colorimétriques.

Les méthodes pondérales sont les plus précises; cependant, les méthodes colorimétriques sont les plus utilisées car elles permettent de doser le fer à l'état de traces, là où les méthodes pondérales et volumétriques sont impuissantes à le déceler.

METHODES PONDERALES

A) Dosage du fer a l'état de sexquioxyde de fer.

On emploie quatre modes de précipitation :

1° *Précipitation par l'ammoniaque* (1)

La solution ferrique additionnée de chlorure d'ammonium

est précipitée sous forme d'hydroxyde ferrique par un excès d'ammoniaque. Le précipité est calciné jusqu'à obtention du sexquioxyde de fer rouge brun.

Une forte chaleur transformant le sexquioxyde en oxyde ferrique, la calcination doit se faire à une température modérée.

2° *Précipitation par le nitrite de sodium ou d'ammonium*(2)

C'est la méthode de Wynkoop et Schirm.

La solution d'ion FeIII neutralisée par l'ammoniaque est additionnée de nitrite alcalin : l'hydroxyde de fer précipite.

3° *Précipitaton par le nitroso B naphtol* (3).

Le nitroso B naphtol en milieu acétique donne par combinaison avec l'ion FeIII un composé insoluble de ferri-nitroso B naphtol. Ce composé est transformé par calcination en sexquioxyde de fer.

4° *Précipitation par l'ammonium nitrosophénylhydroxylamine ou cupferron* (4).

La solution d'ion FeIII acidifiée par l'acide chlorhydrique est traitée par une solution aqueuse de cupferron jusqu'à apparition d'un précipité de nitrosohydroxylamine. Ce précipité lavé à l'acide chlorhydrique, puis à l'ammoniaque est transformé par calcination en sexquioxyde de fer.

B) Dosage du fer a l'état métallique.

Bien que délaissé de nos jours, ce mode de dosage présente une intérêt historique.

1° *Méthode de Ribot* (5)

Elle permet de doser le fer dans les minerais et dans les composés ferreux riches en oxydes de fer.

Après calcination et transformation en sexquioxyde de fer, le mélange est pesé. Il est à nouveau pesé après réduction par un courant d'hydrogène. La perte correspond à l'oxygène du sexquioxyde et permet le calcul du poids de fer pur.

2° *Microdosage de Nicloux et Welter* (6).

Basée sur le principe précédent, cette méthode est appliquée aux composés organiques du fer. Elle utilise l'action destructrice et oxydante de l'acide nitrique pour éliminer les matières organiques et oxyder le fer.

3° *Méthode électrolytique* (7).

Transformé en chlorure ferrique, le fer est électrolysé au moyen d'électrodes de platine. A la cathode vient se déposer le fer chimiquement pur.

METHODES VOLUMETRIQUES

Le fer étant selon les cas bi ou trivalent, les méthodes volumétriques de dosage sont essentiellement basées sur son passage de l'une à l'autre valence. Ce sont donc des méthodes réductimétriques pour l'ion FeIII et oxydimétriques pour l'ion FeII.

Ceci permet de les classer en deux groupes :

A) Les méthodes qui partent de l'ion FeIII;

B) » » » » » l'ion FeII.

A) Méthodes partant de l'ion FeIII.

1° *Dosage par le chlorure stanneux* (8).

Cette méthode due à Penny et Wallace fut rendue pratique par Frésénius dont elle porte le nom.

L'ion FeIII est traité en milieu chlorhydrique par un excès de chlorure stanneux que l'on titre iodométriquement. Le dosage se fait en présence de sulfocyanure d'ammonium indicateur de fin de réaction.

2° *Dosage par le chlorure titaneux.*

Ce dosage est basé sur la réduction en milieu chlorhydrique et à froid du chlorure ferrique par le chlorure titaneux. On opère en présence d'une solution de sulfocyanure d'ammonium dont la décoloration indique la fin de la réaction.

Une application de cette méthode est le dosage concomittant du fer ferreux et du fer ferrique (9).

3° *Dosage par le thiosulfate de sodium* (10).

Basé sur la méthode de Haswel reprise par Malvezin et Rivalland, ce mode de dosage utilise l'action réductrice du thiosulfate de sodium sur les sels ferriques.

On opère à chaud en présence de salicylate de sodium dont la décoloration indique la fin de la réaction.

4° *Dosage par la méthode iodométrique* (11).

Connu sous le nom de méthode de Mohr, ce dosage est basé sur la réduction par l'acide iodhydrique de l'ion FeIII en ion FeII et la libération concomittante d'une quantité d'iode que l'on dose.

B) Méthodes partant de l'ion FeII.

1° *Dosage par le dichromate de potassium.*

Due à Penny dont elle porte le nom, cette méthode utilise l'action oxydante à froid du dichromate de potassium sur une solution chlorhydrique ou sulfurique d'ion FeII. Celui-ci se transforme en ion FeIII, tandis que le dichromate passe

à l'état de chlorure ou de sulfate de chrome et colore le milieu en vert émeraude.

Modification de la méthode de Penny *par l'emploi de la diphénylcarbazide comme indicateur* (12 - 13).

Divers auteurs ont conseillé l'emploi de la diphénylcarbazide comme indicateur coloré dans le dosage du fer par le dichromate de potassium.

2° *Dosage par le procédé de* Margueritte (14).

Inspiré du procédé de Neumann, repris et modifié par Margueritte, ce dosage utilise l'action oxydante d'une solution de permanganate de potassium sur une solution sulfurique de sel ferreux. Transformant l'ion FeII en ion FeIII, la solution de permanganate se décolore au fur et à mesure de la réaction puis colore à son terme le milieu réactionnel.

Zimmerman et Manchot (15) ont montré que ce dosage pouvait être également fait en milieu chlorhydrique en présence d'un gros excès de sulfate de manganèse.

Diverses applications de cette méthode ont été faites, permettant le dosage du fer métallique en présence d'oxydes ferreux et ferrique (16) et celui du fer ferreux dans les silicates et les roches (17). Bertrand l'a également appliquée au dosage du fer dans le sang (18).

3° *Méthode molybdo-manganimétrique de* Fontès et Thivolle (19).

Cette méthode est basée sur un principe d'oxydation. Le réactif phospho-molybdique oxyde un corps réducteur mis en sa présence en donnant des sous-oxydes de molybdène bleus. Par action du permanganate de potassium, ces sous-oxydes de molybdène se décolorent, et c'est de la quantité de permanganate employée que l'on déduit celle du corps réducteur.

Ce mode de dosage s'applique indifféremment au fer métallique et à l'ion FeII. Il a été employé pour le microdosage du fer dans le sang, soit par précipitation directe du pigment soit par minéralisation du sang. Ilinski et Knorre (20) l'ont modifié pour opérer le microdosage sur de très faibles quantités de sang et sur les tissus.

4° *Dosage par le sulfate cérique* (21).

A une solution d'ion FeII acidifiée par l'acide chlorhydrique, on ajoute quelques ml d'$\alpha\alpha'$ dipyridyl. On titre avec une solution 0,01 N de sulfate cérique jusqu'à disparition de la coloration saumon.

METHODES COLORIMETRIQUES

Nous donnerons avec quelques détails les méthodes qui nous ont servi comme tests comparatifs.

1° Méthodes utilisant les sulfocyanates alcalins.

Ces méthodes sont basées sur la coloration rouge qui se produit lorsqu'on fait agir une solution de sulfocyanate d'ammonium ou de potassium sur une solution de fer III. Cette coloration serait due à la formation de sulfocyanate ferrique pour certains auteurs, et de sulfocyanate double ferrico-potassique ou ammonique pour d'autres.

Très sensibles, ces réactions colorées peuvent être parfaitement quantitatives à condition de répondre à certaines règles :

1° Un excès de sulfocyanate en présence de peu de fer augmente l'intensité de la coloration, mais la teneur de la solution en acide sulfocyanique doit être constante pour que cette intensité soit proportionnelle au fer. D'après Szegoe et Cassoni (22), la concentration en sulfocyanate ne doit jamais être inférieure à 8 p. 100.

2° La liqueur doit être fortement acide. L'acide employé importe peu, mais on ne peut comparer que des solutions à base du même acide. Szegoe et Cassoni (22) conseillent cependant l'emploi de l'acide nitrique. D'après eux, sa concentration ne doit toutefois pas dépasser la normalité de 0,35 N.

3° Du fait de ce milieu très fortement acide, les éléments minéraux des cendres ne peuvent influencer la coloration, à l'exception de l'acide phosphorique à certaine concentration. Il suffit d'étendre le liquide de destruction à un volume déterminé et de lui ajouter une solution de sulfocyanate de titre adéquat pour rétablir les conditions requises.

De certaines remarques sur les différences d'action des sulfocyanates potassique et ammonique sur l'ion FeIII (23) on a, en outre, conclu que l'on doit utiliser de préférence le sulfocyanate d'ammonium.

D'après Szegoe et Cassoni (22), le dosage du fer par les sulfocyanates est influencé par les fluorures, les arséniates et les métaux alcalino-terreux. Cependant, ces composés devant être en très forte concentration pour que les interférences qu'ils créent, empêchent le dosage, on peut les négliger.

a) *Méthode de* Lapicque : (24)

On détruit par la méthode nitro-sulfurique de Denigès la

quantité de tissu ou de sang correspondant à environ 1 milligramme de fer. Au produit de destruction, on ajoute de l'eau distillée et on porte à douce ébullition jusqu'à dissolution complète.

On ajoute du sulfocyanate d'ammonium à la liqueur obtenue et on compare la coloration qui se développe à un étalon de verre. La comparaison se fait au colorimètre de Dubosc, le disque étalon étant recouvert d'eau distillée dans laquelle plonge le piston de cristal.

On compare à ce même étalon la coloration obtenue avec une solution de ferIII de titre connu. Le rapport colorimétrique des deux solutions permet de déterminer le poids de fer cherché.

b) *Méthode de* L. Berman *:* (25)

Basée sur le même principe que la méthode précédente, cette technique de dosage en diffère par l'emploi d'acétone comme stabilisateur de la coloration (26). La destruction se fait par action de permanganate de potassium et d'acide bromhydrique. Après addition du sulfocyanure d'ammonium et d'acétone, on compare la coloration obtenue à celle d'une solution étalon de fer traitée de même façon.

c) *Méthode de* A. Brown : (27)

Le sang est déféqué par l'acide chlorhydrique concentré et le chlorate de potassium. On dose le fer sur un volume connu du filtrat.

D'après Zizine (28), le dosage est faussé par entraînement de traces de fer au cours de la défécation. Pour y remédier, il préconise d'alcaliniser la liqueur et d'y incorporer peu à peu l'acide chlorhydrique : le précipité finement divisé ne retient plus de fer.

d) *Méthode de* Newton Kugelmass *:* (29)

Acidifiée par l'acide chlorhydrique, la substance à examiner est oxydée. On soumet le produit obtenu à l'action du sulfocyanate d'ammonium en présence d'alcool isoamylique. Il se forme du sulfocyanate ferrique qui se combine à l'alcool pour donner un complexe non hydrolysable et de coloration plus nette.

Cette méthode convient pour le dosage du fer dans le sang et dans l'urine.

e) *Méthode de* San Yin Wong *:* (30)

Le sang dilué est détruit par action combinée d'acide sul-

furique et de chlorate de potassium. Le dosage est ensuite effectué dans les conditions habituelles.

Pour la destruction des matières organiques, l'emploi de la méthode de Denigès applicable aux quantités infimes (31) paraît préférable.

f) *Méthode décrite par* Scott Fowweather (32) *: dosage du fer dans le plasma sanguin :*

Le plasma sanguin rigoureusement privé de toute hématie est détruit à chaud par action combinée d'acide sulfurique et de perhydrol. La liqueur incolore obtenue est additionnée d'un égal volume d'acétone. Traitée par le sulfocyanate d'ammonium, cette solution développe une teinte pourpre qui permet de faire le dosage.

2° Méthode utilisant le ferrocyanure de potassium : Procédé de Maquenne : (33)

Mis en présence de ferIII, le ferrocyanure de potassium se transforme en ferrocyanure ferrique (Bleu de Prusse) et développe une coloration intense. La comparaison de la teinte obtenue à celle que donne une solution titrée d'alun ferrico-potassique permet le dosage.

Cette méthode s'emploie surtout pour doser le fer contenu dans les cendres des végétaux.

3° Méthode utilisant l'alloxantine : Procédé de Denigès (34) appliqué par P.H. Zizine (35) :

L'alloxantine en milieu sodique ou potassique donne une coloration bleue avec les ions FeIII.

La réaction, gênée par les sels ammoniacaux, est favorisée et stabilisée par les ions citrique et tartrique.

Pour opérer dans de bonnes conditions, il faut une solution ferrique neutre.

Cette méthode a été appliquée au dosage du fer dans le sang.

4° Méthode a l'acide chloroferrique de Denigès (36) :

L'ion FeIII introduit en milieu aqueux fortement chlorhydrique communique à ce liquide une coloration jaune très marquée. Due à la formation d'un chlorhydrate de chlorure ferrique ou acide chloroferrique, cette teinte est très nette en présence d'infimes quantités de ferIII et indéfiniment stable.

5° Méthode a la formaldoxime de Denigès (37) :

Par addition de réactif formaldoximique et de lessive de soude à une solution ferrique, on obtient, après 2 ou 3 minu-

tes, une coloration violet rouge se développant peu à peu. Cette coloration n'atteint son maximum qu'après 12 heures, permettant alors, selon l'auteur, de déceler 0,05 mmg. de métal par litre. La teinte s'évanouit ensuite lentement.

6° Méthode a la diméthylglyoxime (38) :

Le dosage du fer par la diméthylglyoxime fut exposé pour la première fois par Diénert, Wandenbulcke et Dreffier(39) Repris et amélioré par divers auteurs (40), il doit sa technique actuelle à Lieffrig et Buron (38).

Ce dosage est basé sur la réaction colorée que donne en milieu alcalin l'ion FeII et la diméthylglyoxime. Cette méthode est une des meilleures connues de nos jours, sa sensibilité atteignant le dixième de milligramme.

On réduit tout d'abord la totalité du fer en ferII par action d'hydrosulfite de sodium en milieu légèrement chlorhydrique. On ajoute la solution alcoolique de diméthylglyoxime et on alcalinise par l'ammoniaque. Le complexe se forme instantanément et développe une coloration rouge, stable plusieurs jours.

On compare la teinte ainsi obtenue à celle que développe dans les mêmes conditions une solution d'alun de fer de titre connu. De la comparaison se déduisent les résultats.

7° Méthode a l'acide 7-iodo 8-hydroxyquinoléine 5-sulfonique (41 et 42) :

L'acide 7-iodo 8-hydroxyquinoléine 5-sulfonique réagit sur l'ion FeIII en donnant une coloration vert bleuâtre spécifique et stable. La teinte est comparée à celle que donnent dans les mêmes conditions des échantillons de titre connu.

La réaction s'effectue de manière identique avec l'acide 8-hydroxyquinoléine 5-sulfonique.

8° Méthode utilisant le pyrogallol (43) :

Le pyrogallol agit sur le fer en milieu neutre en donnant une coloration violet-bleu. Sensible, elle est proportionnelle à la concentration en fer et permet par comparaison d'effectuer le dosage.

En milieu ammoniacal, la teinte vire au rouge.

La réaction n'est pas spécifique.

9° Méthode utilisant l'acide thioglycollique (44 et 45) :

L'acide thioglycollique agit sur les ions FeII et FeIII, en milieu ammoniacal, en donnant une coloration rouge-saumon. La teinte est instantanée et proportionnelle à la quantité de fer présente.

10° Méthode utilisant l'acide thioacétique (46) :

Le dosage du fer minéral dans les produits biologiques est gêné, au dire de certains auteurs, par la présence des pyrophosphates, des dérivés du phosphore et des nombreuses substances organiques qui s'y trouvent.

Avec l'acide thioacétique, les résultats ne seraient nullement influencés par ces composés. L'acide thioacétique réagit sur les sels ferreux et ferriques en milieu ammoniacal pour donner un complexe qui, selon Tompsett, serait ferricothioacétique. Ce complexe développe une coloration qui croît avec le temps par un phénomène d'oxydation à l'air. On la compare à celles obtenues dans les mêmes conditions avec des dilutions croîssantes de fer.

11° Méthode utilisant l'acide quinaldinique (47) :

Le quinaldinate de sodium donne avec l'ion FeII une coloration rouge augmentée par addition de cyanure de potassium. La teinte se développe immédiatement et s'évanouit avec le temps.

12° Méthode utilisant le sel de nitroso R (48) :

Réactif du cobalt, le sel de nitroso R donne avec l'ion FeII une coloration verte dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en fer.

13° Méthode utilisant l'$\alpha\alpha'$ dipyridyl (49) :

L'ion FeII se combine à l'$\alpha\alpha'$dipyridyl pour donner un composé rouge dont la teinte est proportionnelle à la quantité de fer présente.

Après réduction on ajoute un gros excès de réactif et on compare la coloration obtenue à celles que développent par ce procédé des solutions titrées.

L'$\alpha\alpha'$dipyridyl réagit aussi sur le molybdène.

CHAPITRE II

ESSAI DE DOSAGE DE L'ION Fe III PAR LE PHÉNYLPYRUVATE DE SODIUM

L'acide phénylpyruvique est un produit anormal du métabolisme des protides. On le trouve parfois dans certaines urines pathologiques.

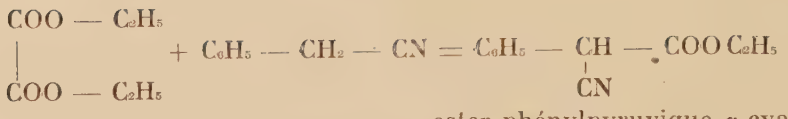
Une de ses réactions spécifiques est la coloration vert intense qu'il donne avec le perchlorure de fer. C'est sur cette réaction très sensible qu'est basé son mode de recherche.

Des travaux ont été faits à ce sujet au laboratoire par notre camarade VIZET; on en trouvera par ailleurs les résultats.

Devant la sensibilité remarquable de cette réaction, nous nous sommes demandé si, inversement, le phénylpyruvate de sodium pourrait être utilisé pour doser l'ion FeIII. Ce sont les résultats de ces recherches que nous nous proposons d'exposer ici.

Auparavant, nous allons rappeler de façon succincte la préparation du phénylpyruvate de sodium par la méthode d'ERLENMEYER-BOUGAULT, telle que l'ont exposée CASTAGNOU et VIZET dans le Bulletin de la Société de Pharmacie de Bordeaux (50).

PRINCIPE. — « On condense l'oxalate d'éthyle avec du cya-
« nure de benzyle au moyen d'éthylate de sodium; on dé-
« compose ensuite, par les acides minéraux, l'ester éthylique
« de l'acide phénylpyruvique α cyané ainsi obtenu



ester phénylpyruvique α cyané

« C'est cette technique que nous avons utilisée avec les « modifications apportées par Bougault.

« Technique :

« a) Réaction de condensation : On condense, selon les « données d'Erlenmeyer, à la température de la glace fon- « dante, 29,90 grammes d'ester oxalique avec 23,18 grammes « de cyanure de benzyle, au moyen d'alcool sodé obtenu en « dissolvant 4,60 grammes de sodium dans 50 ml d'alcool « éthylique absolu.

« b) Obtention de l'ester phénylpyruvique α cyané : Au « bout de 24 heures, on verse le mélange précédent dans « 300 ml d'acide chlorhydrique (d=1,17). On recueille le pré- « cipité jaune d'ester phénylpyruvique; on l'essore.

« Erlenmeyer indique un rendement égal au poids de cya- « nure de benzyle employé.

« c) Purification de l'ester : On dissout à chaud 25 gram- « mes de cet ester dans 100 ml d'acide acétique pur; on ajou- « te 100 ml d'eau et on abandonne 24 heures à la cristalli- « sation. On recueille les cristaux par essorage.

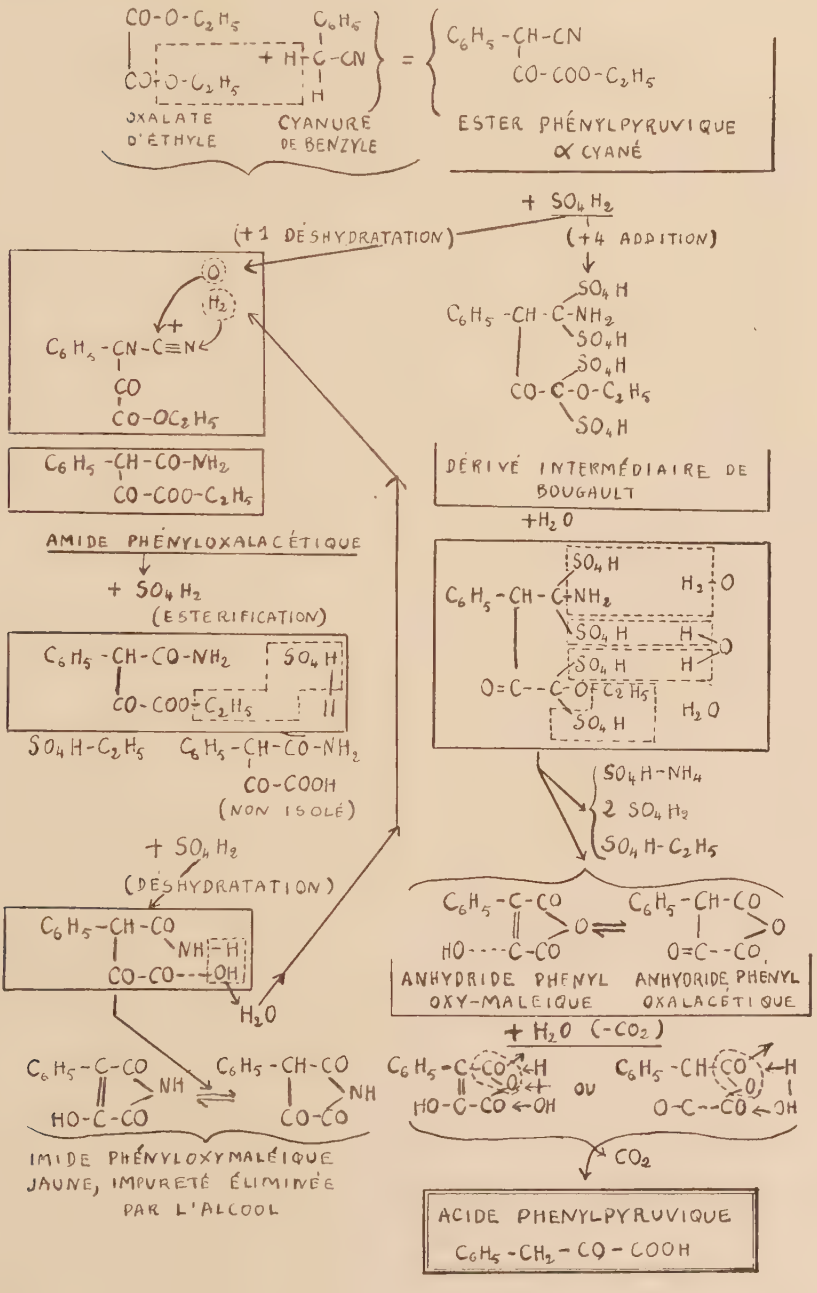
« d) Hydrolyse de cet ester : technique de Bougault : « 20 grammes de cet ester sont dissous à froid, par petites « fractions, dans 50 ml d'acide sulfurique (d=1,84). Après « repos de six heures, la solution jaune brun obtenue est ver- « sée peu à peu en agitant dans 400 ml d'eau. Il apparaît « bientôt un précipité jaune pâle, augmentant avec le temps, « en même temps qu'on observe un dégagement de gaz « carbonique.

« e) Obtention du phénylpyruvate de sodium : Après « 24 heures on recueille le précipité, on le lave à la trompe « pour éliminer son acidité sulfurique, puis on le dissout « dans 150 ml d'alcool à 90° et on sature exactement par la « soude en présence de phtaléine. Cette opération se fait à « chaud. On abandonne à la cristallisation durant 48 heures. « on recueille et on lave à l'alcool.

« On obtient ainsi, d'après Bougault, 18,80 grammes de « phénylpyruvate de sodium.

« Nota. — Sous cette forme salifiée, l'acide phénylpyruvi- « que est inaltérable à l'air ».

L'ensemble de ces réactions est schématisé dans le tableau suivant.



Nota. — Nous renvoyons à la lecture de l'article pour les détails opératoires.

C'est par cette méthode que nous avons préparé le phénylpyruvate de sodium qui nous a servi au cours de nos travaux.

ETUDE DE LA REACTION

Quand on met en présence en milieu neutre ou très légèrement acide (a) des solutions de phénylpyruvate de sodium et d'ion FeIII, il se développe, plus ou moins rapidement selon les concentrations, une belle coloration verte. Avec les solutions concentrées en ion FeIII, la coloration est pratiquement instantanée et d'un beau vert bleuté voisin du vert malachite. Avec les solutions de faible concentration, la teinte est plus longue à atteindre son intensité maximum et tend au vert pâle légèrement jaunâtre.

En vue de l'utilisation possible de cette réaction pour le dosage de l'ion FeIII, nous avons étudié les variations d'intensité de la teinte en fonction du temps à l'aide de l'Hélicomètre à cellule photoélectrique de Hellige.

Nous avons recherché essentiellement les conditions optima de la réaction, c'est-à-dire les concentrations en phénylpyruvate de sodium donnant les colorations les plus intenses pour les concentrations en ion FeIII les plus faibles.

PROTOCOLE DE L'EXPERIENCE

A des volumes égaux de solutions ferriques de concentrations décroîssantes, on ajoute un même volume de solution titrée de phénylpyruvate de sodium. On suit dans chaque essai, au colorimètre à cellule photoélectrique, l'intensité de la teinte.

Technique opératoire :

1° *Solutions titrées :*

a) Solution ferrique. — Nous sommes parti d'une solution d'ion FeIII préparée à partir de fil de clavecin selon la technique indiquée par Jungfleisch (51). Cette solution mère, dosée à 10 grammes de fer métallique par litre, a été amenée par dilution aux concentrations voulues.

(a) les zones de PH peuvent osciller entre PH 7 et PH 3,6 ainsi que l'ont montré Castagnou et Vizet.

Les solutions ferriques de faible concentration s'hydrolysant aisément et ne se conservant pas, nous avons du préparer extemporanément les solutions nécessaires à nos travaux.

b) Solutions de phénylpyruvate de sodium. — On obtient, par dissolution dans l'eau tiède du phénylpyruvate de sodium, les solutions de titre voulu.

Ces solutions se conservent quelques jours. A la longue, elles sont cependant envahies par une flore cryptogamique que nous n'avons pu identifier.

2° *Conditions de la réaction :*

A 5 ml de dilution ferrique, on ajoute 0,5 ml de solution de phénylpyruvate de sodium. Cette proportion 5/0,5 a été reconnue optimum au cours des expériences.

Le mélange est porté dans les cuves à faces parallèles du comparateur de Hellige; des mesures d'opacité lumineuse sont effectuées périodiquement.

Les déterminations ont été faites en utilisant un écran de verre rouge dont la couleur est complémentaire de la teinte verte obtenue.

Détails techniques :

Nous avons utilisé pour chaque expérience des dilutions dosées à 0,25 - 0,10 - 0,05 - 0,03 - 0,01 - 0,005 gramme (et moins si nécessaire) d'ion ferrique par litre.

A chaque série des dilutions précédentes, nous avons ajouté 0,5 ml d'une solution de phénylpyruvate de sodium de taux décroissant. Nous avons employé successivement des solutions pyruviques à 2 - 1 - 0,5, - 0,2 - 0,1 - 0,05 et 0,02 pour cent.

Les résultats ainsi obtenus ont été schématisés dans des courbes d'absorption lumineuse. Ces courbes représentent la variation du pourcentage de lumière absorbée par la teinte vis-à-vis du milieu, étudié en l'abence de réactif.

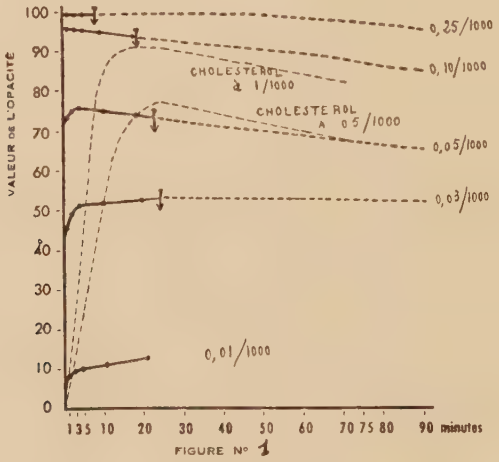
RESULTATS :

FIGURE 1

Un louche apparaît dès la dixième minute pour la dilution ferrique à 0,25 p. 1000. Il ne se manifeste qu'aux environs de la vingtième minute pour les autres dilutions.

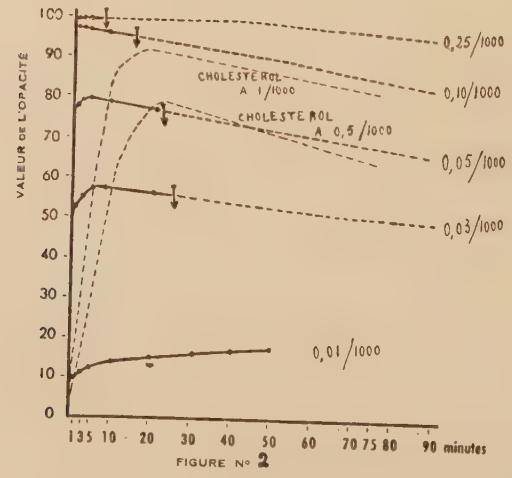
Notons, en outre, qu'après vingt minutes la teinte verte de la solution à 0,01 p. 1000 d'ion FeIII vire au brun et perd sa spécificité.

Au bout de 48 heures on remarque dans les dilutions d'ion FeIII de 0,25 à 0,03 p. 1000 la formation d'un précipité rougeâtre. La coloration est, d'autre part, devenue d'un vert bleuté très pâle et a tendance à s'uniformiser.



(Le réactif est une solution de phénylpyruvate de sodium à 2 pour 100)

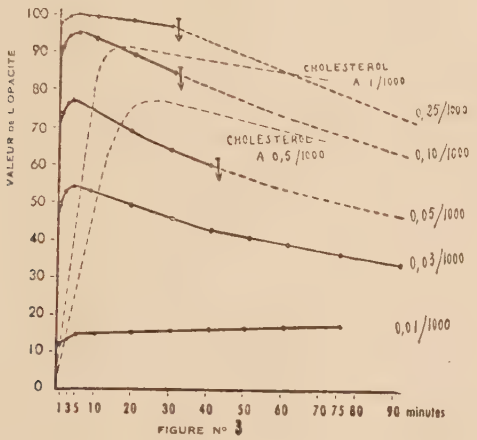
FIGURE 2



(Le réactif est une solution de phénylpyruvate de sodium à 1 pour 100)

Le louche apparu dès la 7e ou 8e minute pour la dilution ferrique à 0,25, ne se forme qu'à la 15e minute pour la dilution à 0,10, à la 20e minute pour la dilution à 0,05, et à la 25e minute pour la dilution à 0,03. La coloration verte de la dilution à 0,01 ne vire enfin au brun et ne perd sa spécificité qu'à la 50e minute.

FIGURE 3

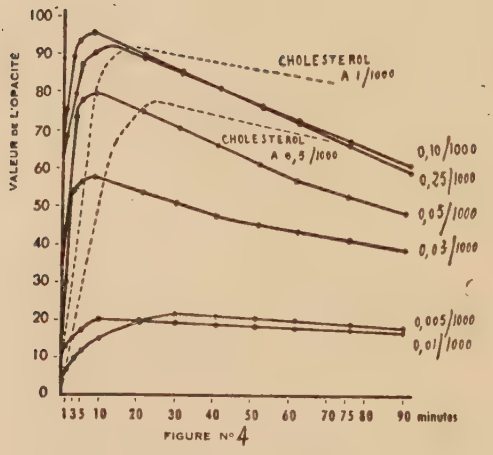


(Le réactif est une solution de phénylpyruvate de sodium à 0,5 pour 100)

Apparu aux environs de la 30e minute pour les dilutions ferriques à 0,25 et à 0,10 p. 1000, le louche ne se forme qu'après la 40e minute pour la dilution à 0,05, et ne se forme pas pour la dilution à 0,03. Ce n'est enfin qu'après une heure un quart que la teinte verte donnée par la dilution ferrique à 0,01 vire au brun et n'est plus spécifique. La dilution ferrique à 0,005 p. 1000 donne une teinte non dosable au photomètre mais visible à l'œil. On peut la considérer comme la limite de sensibilité.

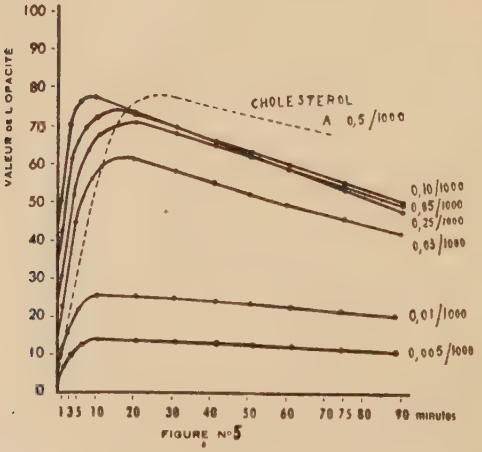
FIGURE 4

La coloration de chacune des dilutions ferriques est parfaitement nette et ne présente pas de louche. Après environ 30 minutes, la solution à 0,0025 p. 1000 d'ion FeIII développe une légère coloration verdâtre non dosable au photomètre. Cette teinte disparaît peu à peu; elle marque la limite de sensibilité.



(Le réactif est une solution de phénylpyruvate de sodium à 0,2 pour 100)

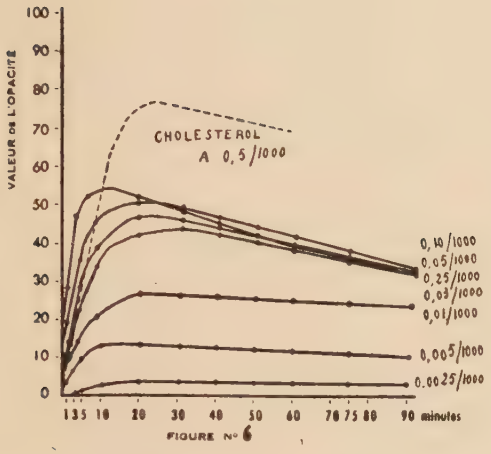
FIGURE 5



(Le réactif est une solution de phénylpyruvate de sodium à 0,1 pour 100)

Les colorations obtenues ne présentent aucun louche. Bien qu'encore non dosable au photomètre et à la limite de sensibilité, la coloration développée par la dilution ferrique à 0,0025 p. 1000 est plus nette que précédemment. Sa vitesse d'apparition est également plus grande.

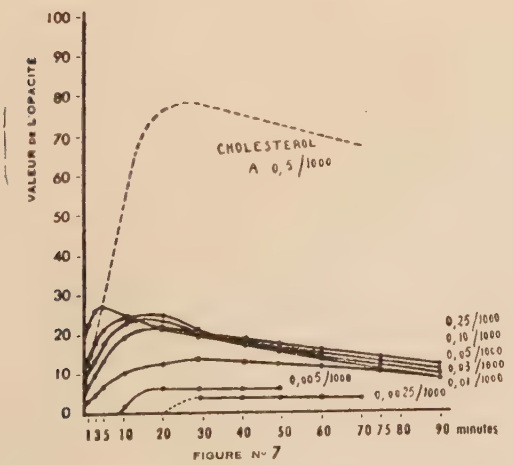
FIGURE 6



(Le réactif est une solution de phénylpyruvate de sodium à 0,05 pour 100)

Aucun louche ne se manifeste au sein des diverses colorations. Bien que nette et dosable au photomètre la coloration donnée par la dilution ferrique à 0,0025 p. 1000 doit être considérée comme la limite de sensibilité.

FIGURE 7



(Le réactif est une solution de phénylpyruvate de sodium à 0,02 pour 100)

La dilution ferrique à 0,25 p. 1000 développe une coloration jaune verdâtre défavorable au dosage. Après 50 minutes la teinte vire complètement au jaune et perd sa spécificité. La réaction ne développe une teinte visible qu'après 10 minutes pour la dilution ferrique à 0,005 p. 1000, et qu'après 20 minutes pour la dilution à 0,0025. Ces teintes très faibles disparaîssent peu à peu.

Afin de pouvoir tirer toutes conclusions utiles des courbes précédentes il convient de chiffrer les résultats.

Les points intéressants sont essentiellement :

Le temps d'apparition de l'opacité maximum;

La valeur de cette opacité;

La vitesse moyenne d'apparition de la teinte;

La vitesse de disparition de la teinte.

1° *Temps d'apparition de l'opacité maximum :*

La mesure du temps d'apparition de l'opacité maximum s'impose, car elle donne la durée du développement de la teinte. En raison de l'allure générale des courbes, nous prendrons le point le plus élevé du tracé graphique théorique.

2° *Valeur de l'opacité maximum :*

Cette valeur est définie par le chiffre lu à l'hélicomètre lorsque le temps précédent s'est écoulé. Dans de telles mesures, les variations d'opacité ne sont pas des fonctions linéaires : un chiffre double ne représente pas une opacité double. Ce sont, au contraire, des variations de type exponentiel.

3° *Vitesse moyenne d'apparition de la teinte :*

Cette valeur renseigne sur la rapidité de la réaction colorée. Théoriquement, cette vitesse devrait être mesurée par la tangente de l'angle formé à son départ par la courbe étudiée et l'axe des temps. Cette détermination est impossible : nous prendrons la vitesse moyenne d'apparition de la teinte donnée par le rapport :

$$\frac{\text{Temps d'apparition de l'opacité maximum}}{\text{Valeur de l'opacité maximum}}$$

4° *Vitesse de disparition de la teinte :*

Ici encore, on devrait prendre la tangente en un point quelconque de la branche descendante de la courbe idéale, mais, comme précédemment, ceci est impossible. L'allure générale des branches décroîssantes étant pratiquement linéaire, on

aura une approximation suffisante par le calcul de la tangente moyenne de l'angle qu'elles font avec l'axe des temps.

Nous pouvons ainsi définir la vitesse de disparition de la teinte comme : La valeur représentant, au temps ultime, le rapport de la différence de l'opacité maximum et de l'opacité à ce temps ultime, avec la différence entre le temps ultime et le temps de l'opacité maximum.

Nota : Afin de mieux préciser dans l'esprit du lecteur à la fois l'intensité de la teinte étudiée et sa vitesse d'apparition et de disparition, nous avons fait figurer sur chacun de nos graphiques les courbes établies dans les mêmes conditions de lecture avec des solutions de cholestérol de titres connus. Ces courbes, représentées en pointillés, ont été obtenues, d'après la technique de Grigault et selon le processus habituel des laboratoires, pour des doses de cholestérol sanguin correspondant à des taux de 1 gramme et 0,50 gramme par litre de sérum. La coloration, dans ces conditions, est d'un type très proche de celui que donne le réactif au phénylpyruvate de sodium.

CHIFFRAGE DES COURBES

TABLEAU I

correspondant à la figure 1

Solutions d'ion Fe III de concentration p. 1000 de	0,25	0,10	0,05	0,03	0,01
Temps d'apparition de l'opacité maximum	1 m	1 m	4 m	30 m	
Valeur de cette opacité	100	96,5	76,5	53,5	13,5
Vitesse d'apparition de la teinte	100	96,5	19,12	1,78	
Vitesse de disparition de la teinte	0,067	0,14	0,11	0,041	

TABLEAU II

correspondant à la figure 2

Solutions d'ion Fe III de concentration p. 1000 de	0,25	0,10	0,05	0,03	0,01
Temps d'apparition de l'opacité maximum	1 m	1 m	4 m	5 m	
Valeur de cette opacité	100	97,5	80	58	17,5
Vitesse d'apparition de la teinte	100	97,5	20	11,60	
Vitesse de disparition de la teinte	0,055	0,174	0,168	0,10	

TABLEAU III

correspondant à la figure 3

Solutions d'ion Fe III de concentration p. 1000 de	0,25	0,10	0,05	0,03	0,01
Temps d'apparition de l'opacité maximum	4 m	4 m	3 m	3 m	60 m
Valeur de cette opacité	100	96	78	55,5	17,5
Vitesse d'apparition de la teinte	25	24	26	18,5	0,291
Vitesse de disparition de la teinte	0,311	0,372	0,350	0,236	

TABLEAU IV

correspondant à la figure 4

Solutions d'ion Fe III de concentration p. 1000 de	0,25	0,10	0,05	0,03	0,01	0,005
Temps d'apparition de l'opacité maximum	7 m	10 m	10 m	10 m	10 m	30 m
Valeur de cette opacité	93,5	91	79,5	57,5	19,5	21
Vitesse d'apparition de la teinte	13,35	9,10	7,95	5,75	1,95	0,70
Vitesse de disparition de la teinte	0,409	0,375	0,387	0,225	0,031	0,058

TABLEAU V

correspondant à la figure 5

Solutions d'ion Fe III de concentration p. 1000 de	0,25	0,10	0,05	0,03	0,01	0,005
Temps d'apparition de l'opacité maximum	10 m	20 m	20 m	20 m	20 m	15 m
Valeur de cette opacité	76,5	73	70	61	25	13,5
Vitesse d'apparition de la teinte	7,65	3,65	3,50	3,05	1,25	0,90
Vitesse de disparition de la teinte	0,368	0,335	0,314	0,271	0,071	0,033

TABLEAU VI

correspondant à la figure 6

Solutions d'ion Fe III de concentration p. 1000 de	0,25	0,10	0,05	0,03	0,01	0,005	0,0025
Temps d'apparition de l'opacité maximum	10 m	20 m	20 m	30 m	20 m	15 m	20 m
Valeur de cette opacité	54,5	51	47	44	27	14	5
Vitesse d'apparition de la teinte	5,45	2,55	2,35	1,466	1,35	0,933	0,250
Vitesse de disparition de la teinte	0,268	0,235	0,200	0,183	0,042	0,053	0,028

TABLEAU VII

correspondant à la figure 7

Solutions d'ion Fe III de concentration p. 1000 de	0,25	0,10	0,05	0,03	0,01	0,005	0,0025
Temps d'apparition de l'opacité maximum	5 m	10 m	20 m	20 m	35 m	25 m	45 m
Valeur de cette opacité	26	23,5	24	21	12,5	6	3,5
Vitesse d'apparition de la teinte	5,20	2,35	1,20	1,05	0,357	0,24	
Vitesse de disparition de la teinte		0,181	0,192	0,135	0,0909		

A 0,25 p. 1000 la teinte vire au jaune après 50 minutes.

OBSERVATIONS :

1° Caractères organoleptiques : observations qualitatives de la coloration :

a) *La tonalité :* La tonalité de la teinte donnée par la réaction à l'acide phénylpyruvique varie en fonction des concentrations respectives des dilutions de fer et de phénylpyruvate de sodium.

Lorsque de fortes quantités de fer sont mises en présence d'un réactif concentré, la coloration est très intense : opaque et noirâtre, elle ne peut être observée directement. Ce n'est que par dilution qu'on se rend compte de la teinte réelle : un beau vert émeraude.

Cette coloration s'obtient au contraire directement, bien qu'avec des intensités variables, pour les teneurs moyennes en ion FeIII et en phénylpyruvate de sodium.

Enfin, quand l'un ou l'autre de ces corps est en très faible concentration (quelques milligrammes de fer ou quelques décigrammes de phénylpyruvate de sodium par litre) la teinte tend à devenir jaune verdâtre.

Si, d'autre part, pour les fortes teneurs en fer l'intensité de la teinte semble immédiate et totale, elle augmente au contraire avec le temps pour les faibles teneurs de corps réagissant. Dans les deux cas, au bout d'un temps variable, cette intensité diminue mais de façon plus lente qu'elle n'était apparue.

Son développement est nettement sous l'influence du PH du milieu réactionnel. De l'étude qui en a été faite par Vizet, nous rappellerons simplement que la teinte ne se développe ni en milieu alcalin, ni en milieu fortement acide, et que son maximum d'intensité serait à un PH voisin de 3,5.

Il faut en outre signaler qu'à la longue, avec les solutions fortement concentrées en phénylpyruvate de sodium, un léger précipité se superpose à la coloration et fausse les mesures photométriques. Nous avons indiqué son apparition par une flèche sur les courbes correspondantes (figures nos 1, 2 et 3), que nous avons ensuite achevées en pointillés. Le tableau suivant montre que l'apparition des louches est sous la dépendance des concentrations respectives en fer et en phénylpyruvate de sodium.

Concentration en ion Fe III	Concentration en phénylpyruvate de sodium,			
	2 %	1 %	0,5 %	0,2 %
0,25	10 m	10 m	30 m	0
0,10	20 m	20 m	30 m	0
0,05	30 m	30 m	40 m	0
0,03	30 m	30 m	0	0
0,01		0	0	0

b) *La spécificité de la teinte :* Pour reconnaître la spécificité de la teinte de la réaction, nous avons essayé successivement l'action du phénylpyruvate de sodium en solution à 1 p. 100 sur des dilutions à 1 p. 1000 des métaux suivants : plomb, argent, mercure, thallium, cuivre, bismuth, cadmium, arsenic, antimoine, étain, chrome, aluminium, uranium, nickel, cobalt, zinc, manganèse, calcium, baryum et strontium. Seul l'uranium donne une légère réaction colorée; il se développe une teinte rose peu intense qui, bien que stable, ne saurait atténuer la spécificité de la réaction ion FeIII-Phénylpyruvate de sodium.

2° Etude comparative et quantitative de la teinte en fonction des différentes concentrations réciproques en ion FeIII et en Phénylpyruvate de sodium :

a) *Etude de la durée de formation des opacités maxima :*

De l'étude du tableau VIII et de la figure correspondante (figure n° 8), il résulte que pour les trois premières concentrations en ion FeIII étudiées, 0,25, 0,10 et 0,05 p. 1000, les durées de formation de la teinte maximum sont inversement proportionnelles à la concentration en phénylpyruvate de sodium; on peut dire, en outre, qu'elles sont pratiquement instantanées pour les trois premières concentrations en phénylpyruvate de sodium, 2, 1 et 0,5 p. 100.

TABLEAU VIII

Solutions d'ion Fe III de concentration p. 1000 de	Concentration en phénylpyruvate de sodium, pour 100						
	2	1	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02
0,25	1	1	4	7	10	10	5
0,10	1	1	4	10	20	20	10
0,05	4	4	3	10	20	20	20
0 03	30	5	3	10	20	30	20
0,01			60	10	20	20	35
0,005				30	15	15	25
0,0025						20	45

Au contraire, avec les solutions faiblement concentrées en ion FeIII, 0,03, 0,01 et 0,005 p. 1000, cette durée de formation est infinie par action des fortes concentrations de phénylpyruvate de sodium, 2, 1 et 0,5 p. 100, alors qu'elle est nettement accélérée par action des faibles concentrations, 0,2, 0,1 et 0,05 de phénylpyruvate de sodium pour 100.

FIGURE 8

Pour faciliter la lecture de ce type de figure, nous avons fait varier la valeur des abscisses. En règle générale, ces dernières ont une valeur constante dans l'intervalle des dizaines de centigrammes, des centigrammes, des milligrammes et des dixièmes de milligramme. Leur valeur est décuplée lorsqu'on passe d'un intervalle à l'autre.

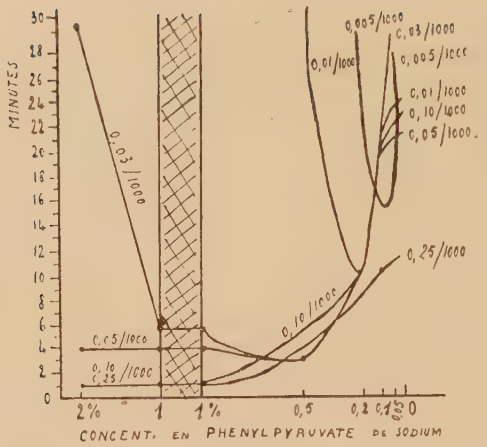


FIGURE N° 8

L'allure parabolique des courbes de la figure n° 8, montre bien ce phénomène. Ceci démontre qu'il faut, pour rendre la réaction optimum des proportions harmonieuses d'ion FeIII et d'ion phénylpyruvique. Un excès de phénylpyruvate de sodium rend la réaction moins sensible; contrairement à la généralité d'autres réactions du même type, la coloration ne se développe pas pour les très fortes teneurs en phénylpyruvate de sodium agissant sur des très faibles teneurs d'ion FeIII.

La dernière concentration de phénylpyruvate de sodium étudiée, à 0,02 p. 1000, donne avec chaque dilution ferrique des chiffres aberrants. Les teintes obtenues sont virées du vert au jaune; l'emploi obligatoire d'un même verre filtrant explique les différences observées. Cette concentration est par suite hors de la limite de sensibilité de la réaction, et nous n'en tiendrons pas compte dans nos graphiques.

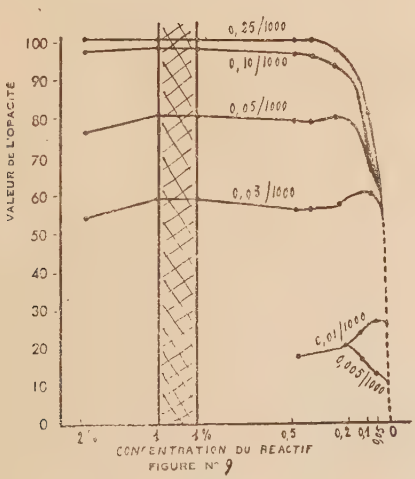
b) *Etude des valeurs des opacités maxima :*

Le tableau et la figure étudiant ces valeurs montrent que l'opacité maximum des teintes est fonction des concentrations en ion FeIII par rapport aux concentrations en phénylpyruvate de sodium. Parallèles pour des concentrations en phénylpyruvate de sodium supérieures à 0,2 p. 100, les différentes courbes, tout en restant proportionnelles, tendent relativement vers 0 lorsque la concentration devient inférieure à cette valeur.

TABLEAU IX

Solutions d'ion Fe III de concentration p. 1000 de	Concentration en phénylpyruvate de sodium, pour 100						
	2	1	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02
0,25	100	100	100	93,5	76,5	54,5	26
0,10	96,5	97,5	96	91	73	51	23,5
0,05	76,5	80	78	79,5	70	47	24
0,03	53,5	58	55,5	57,5	61	44	21
0,01			17,5	19,5	25	27	12,5
0,005				21	13,5	14	6
0,0025						5	3,5

FIGURE 9



Les résultats obtenus pour la dilution ferrique à 0,01 p. 1000 sont acceptables jusqu'au taux de 0,2 p. 100 en phénylpyruvate de sodium, mais pour les taux inférieurs ils sont aberrants. Pour les deux dernières concentrations en fer, 0,005 et 0,0025 p. 1000, les résultats sortent de la norme dans toute leur étendue.

c) *Etude des vitesses d'apparition de la teinte :*

TABLEAU X

Solutions d'ion Fe III de concentration p. 1000 de	Concentration en phénylpyruvate de sodium, pour 100						
	2	1	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02
0,25	100	100	25	13,35	7,65	5,45	5,20
0,10	96,50	97,50	24	9,10	3,65	2,55	2,35
0,05	19,12	20	26	7,95	3,50	2,35	1,20
0,03	1,78	11,6	18,5	5,75	3,05	1,46	1,05
0,01			0,291	1,95	1,25	1,35	0,357
0,005				0,70	0,90	0,933	0,24
0,0025						0,250	

Le tableau X et la figure 10 montrent que deux zones sont à considérer pour d'étude de ce facteur : la première est délimitée par les concentrations en phénylpyruvate de sodium supérieures à 0,5 p. 100; la deuxième par les concentrations comprises entre 0,5 et 0.

Dans la première zone, pour les solutions de concentrations supérieures à 0,10 p. 1000 en ion FeIII et à 1 p. 100 en phénylpyruvate de sodium, la vitesse d'apparition peut être

FIGURE 10

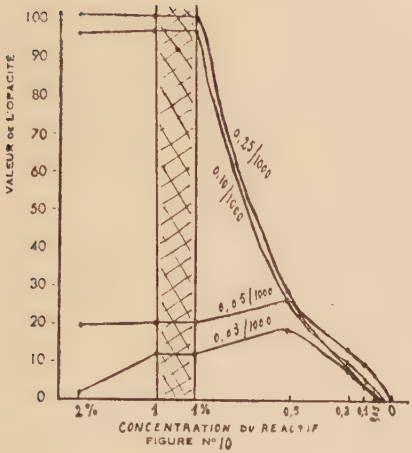


FIGURE N° 10

considérée comme infinie puisque la teinte atteint immédiatement son maximum d'intensité.

Pour les mêmes concentrations en phénylpyruvate de sodium mais avec des dilutions ferriques comprises entre 0,10 et 0,03 p. 1000, les vitesses d'apparition sont nettement inférieures; elles sont enfin inversement proportionnelles à la concentration en phénylpyruvate de sodium pour les dilutions ferriques inférieures à 0,03.

Pour les doses de phénylpyruvate de sodium comprises entre 1 et 0,5 p. 100, les vitesses d'apparition s'écroulent pour les doses de fer supérieures à 0,10 p. 1000; au contraire elles augmentent pour les doses inférieures à 0,05.

Dans tous les cas, les vitesses d'apparition de la teinte deviennent rigoureusement constantes quels que soient les taux des dilutions ferriques, pour la concentration en phénylpyruvate de sodium de 0,05 p. 100.

Dans la deuxième zone, quelle que soit la concentration en fer, toutes les vitesses d'apparition décroissent linéairement en raison directe de la concentration en phénylpyruvate de sodium.

Ici encore, les deux concentrations à 0,01 et 0,05 d'ion FeIII p. 1000 donnent des résultats aberrants.

d) *Etude des vitesses de disparition de la teinte :*

Le tableau XI et la figure 11 montrent que pratiquement,

TABLEAU XI

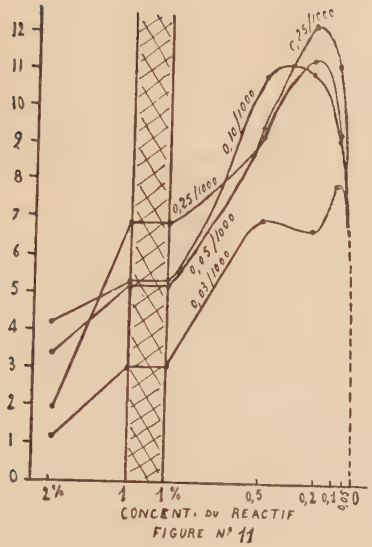
Solutions d'ion Fe III de concentration p. 1000 de	Concentration en phénylpyruvate de sodium, pour 100						
	2	1	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02
0,25	0,067	0,055	0,311	0,409	0,368	0,268	
0,10	0,140	0,174	0,372	0,375	0,335	0,235	0,181
0,05	0,110	0,168	0,350	0,387	0,314	0,200	0,192
0,03	0,041	0,100	0,236	0,225	0,271	0,183	0,135
0,01				0,031	0,071	0,042	0,0909
0,05				0,058	0,033	0,053	
0,0025						0,028	

quelles que soient les concentrations en fer et en phénylpyruvate de sodium, les vitesses de disparition de la teinte obéissent à la même loi. Toutes les courbes marquent un point d'inflexion par accroissement de vitesse à partir de la concentration de 1 p. 100 en phénylpyruvate de sodium. Cet accroissement atteint son maximum d'intensité pour les doses moyennes de phénylpyruvate de sodium comprises entre 0,5 et 0,2 p. 100, puis, pour les doses inférieures, décroît rapidement jusqu'à 0.

On peut en conclure que la teinte est d'autant plus stable que les concentrations respectives en fer et en phénylpyruvate de sodium sont faibles. Ces teintes sont malheureusement trop peu intenses pour présenter de l'intérêt.

Les deux dernières concentrations ferriques, à 0,01 et 0,005 p. 1000 donnent, encore ici, des résultats aberrants.

FIGURE 11



Pour faciliter la lecture de la figure, les résultats sont multipliés par 30.

ESSAIS DE STABILISATION DE LA TEINTE

Afin de faciliter le dosage colorimétrique, nous avons essayé de stabiliser la teinte à son maximum d'intensité

Nous avons essayé en premier lieu l'action des oxydants, tels que l'eau oxygénée; ainsi que nous le pensions, ils font disparaître la teinte.

Parmi les réducteurs, nous avons étudié particulièrement :

1° Le formol :

a) *Le formol acide.* — A 5 ml de dilution ferrique à 0,10 p. 1000 additionnés de 0,5 ml de solution de phénylpyruvate de sodium, nous avons ajouté successivement 1 ml de formol pur, puis dilué au 1/2, au 1/5e, au 1/10e, au 1/25e, au 1/50e, au 1/75e, au 1/100e, au 1/150e et au 1/200e. A la trentième minute de réaction, nous avons comparé à l'hélicomètre les teintes obtenues et noté les résultats.

b) *Le formol neutralisé.* — Reprenant le processus précédent, nous avons opéré avec du formol neutralisé et nous avons à nouveau noté les différentes opacités obtenues à la trentième minute.

Résultats :

FIGURE 12

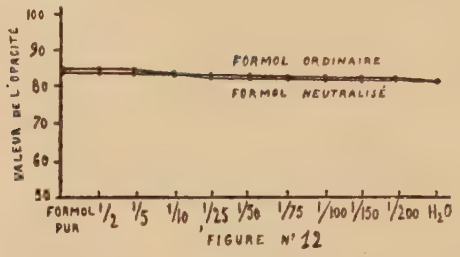


FIGURE N° 12

L'étude de cette figure permet de constater que l'action stabilisante du formol tant acide que neutralisé est très faible. L'action du formol neutralisé pur est très légèrement plus nette que celle du formol ordinaire. Elle est cependant insuffisante pour permettre d'envisager son emploi d'autant plus que ce réactif modifie en la jaunissant la teinte de la réaction.

2° Le sulfite de sodium :

L'action des réducteurs puissants rejoint celle des oxydants qui, ainsi que nous l'avons dit, détruit la teinte. Tel est le cas du sulfite de sodium qui, même à très forte dilution, fait virer au brun orangé la coloration verte de la réaction.

3° L'hydroquinone :

L'hydroquinone sous sa forme réductrice détruit, même en solution très diluée, la teinte verte obtenue.

4° La résorcine :

La résorcine, même en solution concentrée, n'a pas d'action nette sur la coloration.

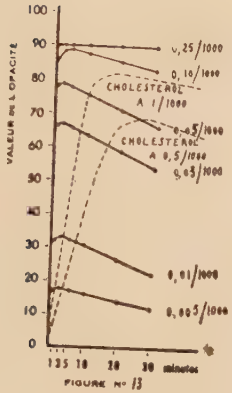
L'emploi du sulfate ferroso-ammonique, utilisé par Vizet pour le dosage de l'ion phénylpyruvique par le fer, ne saurait convenir dans le cas actuel. Son oxydation spontanée fausse en effet les résultats lorsqu'il s'agit d'un dosage d'ion FeIII.

Les réducteurs et les oxydants étant dépourvus d'action stabilisante, nous avons essayé le sulfate de cuivre signalé par Vizet comme catalyseur de la réaction.

Reprenant le protocole de l'expérience n° 2, nous avons établi les courbes d'opacité lumineuse après avoir ajouté aux 5 ml de dilution ferrique additionnés de 0,5 ml de solution de phénylpyruvate de sodium à 1 p. 100, 0,1 ml d'une solution à 10 p. 100 de sulfate de cuivre.

Résultats :

FIGURE 13



Nous avons indiqué dans le tableau suivant les résultats précédemment obtenus, et nous avons porté en références les résultats de l'expérience n° 2 effectuée dans les mêmes conditions mais sans apport de sulfate de cuivre.

TABLEAU XII

correspondant à la figure 13

Solutions d'ion Fe III de concentration p. 1000 de	0,25	0,10	0,05	0,03	0,01	0,005
Temps d'apparition de l'opacité maximum	1 m	1 m	3 m	3 m	3 m	3 m
Références	1 m	1 m	4 m	5 m		
Valeur de cette opacité	100	98,5	88	76,5	42,5	27,5
Références	100	97,5	80	58	17,5	
Vitesse d'apparition de la teinte	100	98,5	29,33	25,50	14,16	9,166
Références	100	97,5	20	11,60		
Vitesse de disparition de la teinte	0,0185	0,259	0,463	0,518	0,388	0,222
Références	0,055	0,174	0,168	0,100		

Le tableau XII permet aisément de constater que :

1° le temps d'apparition de l'opacité maximum est moins long;

2° la valeur de cette opacité est nettement accrue: en particulier pour les dilutions faiblement concentrées en ion FeIII, l'opacité est très marquée alors qu'elle était douteuse en l'absence de sulfate de cuivre;

3° la vitesse d'apparition de la teinte est considérablement augmentée. Cette vitesse est notamment doublée pour la concentration à 0,03 p. 1000 d'ion FeIII. La teinte apparaît en outre très rapidement pour les concentrations ferriques à 0,01 et 0,005 p. 1000, alors qu'elle était pratiquement nulle en l'absence de sulfate de cuivre;

4° la vitesse de disparition de la teinte est également accrue selon le même rythme.

En résumé, ainsi que l'a montré Vizet, le sulfate de cuivre augmente l'intensité et la rapidité d'apparition de la teinte, mais au détriment de sa stabilité. Ce procédé, donnant des résultats contraires au but poursuivi, n'a pas été retenu.

COMPARAISON DE LA SENSIBILITE DE LA REACTION PHENYLPYRUVATE DE SODIUM — ION FEIII AVEC LES TECHNIQUES CLASSIQUES DE DOSAGE COLORIMETRIQUE DE L'ION FERRIQUE :

En raison de la sensibilité de la réaction Phénylpyruvate de sodium-FeIII, il devenait intéressant de comparer nos résultats à ceux fournis, dans les mêmes conditions expérimentales, par les méthodes classiques de dosage colorimétrique de l'ion FeIII.

La variation des tonalités obtenues dans les diverses techniques nécessite l'emploi dans les mesures photométriques de différents écrans dont la teinte est chaque fois complémentaire de celle de la réaction.

Cette étude comparative a porté sur les méthodes suivantes :

La méthode au sulfocyanure de potassium;

La méthode au salicylate de sodium;

La méthode au ferrocyanure de potassium;

La méthode à l'alloxantine;

La méthode à l'acide chloroferrique;

La méthode à la diméthylglyoxime.

1° Méthode au sulfocyanure de potassium :

Suivant les prescriptions signalées au chapitre premier et afin d'assurer la présence d'un excès de réactif, nous avons ajouté à 5 ml de solution ferrique 0,5 ml d'une solution à 10 p. 100 de sulfocyanure de potassium. Nous avons établi les courbes de variation de l'opacité lumineuse dans le temps pour les différentes dilutions d'ion FeIII.

Résultats :

FIGURE 14

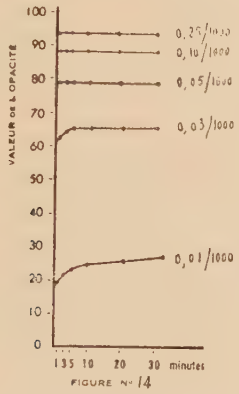


FIGURE N° 14

La dilution ferrique à 0,005 pour 1000 ne donne aucune coloration.

TABLEAU XIII

correspondant à la figure 14

Solutions d'ion Fe III de concentration p. 1000 de	0,25	0,10	0,05	0,03	0,01
Temps d'apparition de l'opacité maximum	1 m	1 m	1 m	5 m	30 m
Valeur de cette opacité	93,5	88	79	65,5	26,5
Vitesse d'apparition de la teinte	93,5	88	79	13,10	0,883

L'étude de la figure et du tableau précédents montre que pour les concentrations en fer supérieures à 0,01 p. 1000, la coloration atteint d'une façon pratiquement instantanée (moins de cinq minutes) son intensité maximum et se main-

tient constante pendant les 30 minutes de l'observation. Cette constatation vient à l'encontre des résultats donnés par Szegoe et Cassoni, selon lesquels la coloration varie avec le temps. Ils conseillent d'employer, d'après les travaux de Stokes et Tain, le persulfate de potassium comme stabilisateur (22).

2° Méthode au salicylate de sodium :

Nous avons opéré selon le processus précédent, mais en utilisant successivement une solution de salicylate de sodium à 10 puis à 1 p. 100.

Dans le premier cas, nous avons obtenu une coloration rouge due à l'excès de salicylate de sodium; dans le second (solution de salicylate de sodium à 1 p. 100), la coloration violette classique.

Résultats :

a) *avec la solution de salicylate de sodium à* 10 *pour* 100.

FIGURE 15

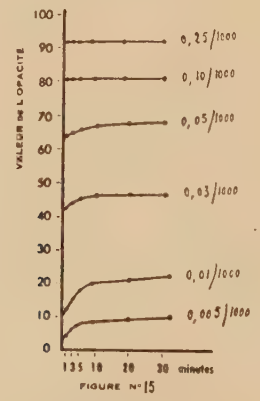


FIGURE N°15

TABLEAU XIV

correspondant à la figure 15

Solutions d'ion Fe III de concentration p. 1000 de	0,25	0,10	0,05	0,03	0,01	0,005
Temps d'apparition de l'opacité maximum	1 m	1 m	20 m	20 m	30 m	30 m
Valeur de cette opacité maximum	93,5	82,5	69	49	23,5	11,5
Vitesse d'apparition de la teinte	93,5	82,5	3,45	2,45	0,783	0,383

La dilution ferrique à 0,0025 p. 1000 développe peu à peu une légère coloration rose non dosable au photomètre et marquant la limite de sensibilité.

b) *avec la solution de salicylate de sodium à* 1 *pour* 100.

FIGURE 16

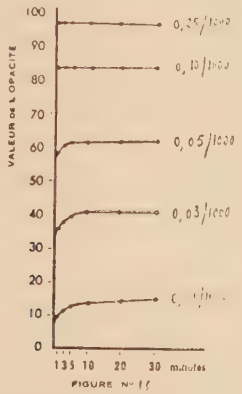


FIGURE N° 11

TABLEAU XV

correspondant à la figure 16

Solutions d'ion Fe III de concentration p. 1000 de	0,25	0,10	0,05	0,03	0,01
Temps d'apparition de l'opacité maximum	1 m	1 m	20 m	10 m	30 m
Valeur de cette opacité maximum	96,5	83,5	61,5	39,5	14,5
Vitesse d'apparition de la teinte	96,5	83,5	3,07	3,95	0,483

La dilution ferrique à 0,005 p. 1000 développe lentement une légère teinte violacée non dosable au photomètre, et marquant la limite de sensibilité.

Malgré la meilleure sensibilité qui ressort du tableau XIV, nous ne pouvons retenir ce procédé comme test de comparaison : la coloration rouge obtenue n'est pas spécifique de la réaction.

Comme dans la technique précédente, la teinte se développe dans un délai ne dépassant pas 10 minutes, d'une façon inversement proportionnelle à la concentration en ion FeIII;

en outre, elle reste stable pendant les 30 minutes de l'observation.

3° Méthode au ferrocyanure de potassium (Procédé de Maquenne) :

Nous avons opéré selon le processus des techniques précédentes, mais en ajoutant la dilution ferrique à la solution de ferrocyanure de potassium, ainsi que le prescrit l'auteur. A 0,5 ml de solution de ferrocyanure de potassium à 5 p. 100, on ajoute 5 ml de dilution ferrique.

Nous avons ensuite observé les variations de l'opacité lumineuse.

Résultats :

FIGURE 17

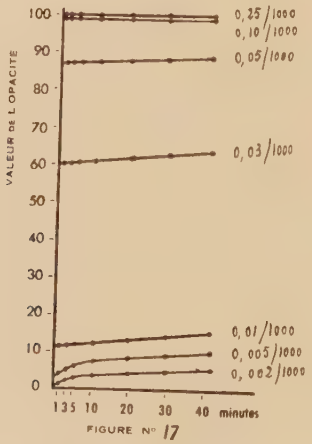


FIGURE N° 17

La dilution ferrique à 0,002 p. 1000 marque la limite de sensibilité.

TABLEAU XVI

correspondant à la figure 17

Solutions d'ion Fe III de concentration p. 1000 de	0,25	0,10	0,05	0,03	0,01	0,005	0,002
Temps d'apparition de l'opacité maximum	1 m	1 m	40 m	40 m	40 m	40 m	40 m
Valeur de cette opacité maximum	100	99,5	89	64	15	10	5
Vitesse d'apparition de la teinte	100	99,5	2,225	1,60	0,375	0,250	0,125

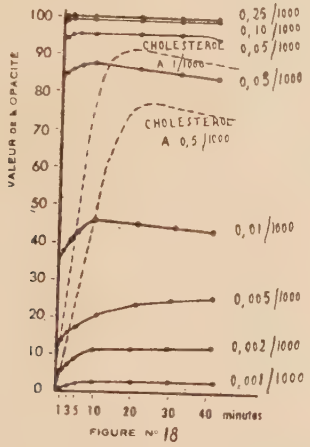
L'étude de la figure et du tableau précédents, montre que la teinte est pratiquement instantanée et parfaitement stable.

4° Méthode a l'alloxantine :

Nous conformant aux prescriptions de l'auteur, nous avons ajouté à 4 ml de dilution ferrique, 2 ml d'une solution à 10 p. 100 d'alloxantine dans la soude sensiblement normale. Nous avons étudié les courbes de variation de l'opacité lumineuse.

Résultats :

FIGURE 18



La dilution ferrique à 0,001 p. 1000 est la limite extrême de sensibilité; elle présente une légère teinte bleutée en regardant dans l'axe du tube.

TABLEAU XVII

correspondant à la figure 18

Solutions d'ion Fe III de concentration p. 1000 de	0,25	0,10	0,05	0,03	0,01	0,005	0,002	0,001
Temps d'apparition de l'opacité maximum	1 m	1 m	3 m	5 m	10 m	30 m	30 m	10 m
Valeur de cette opacité	100	99,5	95	87	46	25	12	3
Vitesse d'apparition de la teinte	100	99,5	31,66	17,40	4,6	8,33	0,40	0,30
Vitesse de disparition de la teinte	0	0	0,027	0,114	0,100			

La figure et le tableau précédents montrent que la vitesse d'apparition de la teinte bleue obtenue varie en fonction di-

recte de la concentration en ion FeIII. Le maximum d'intensité, situé entre 1 et 5 minutes pour les concentrations ferriques supérieures à 0,01 p. 1000, n'est guère atteint avant la 30e minute pour les concentrations inférieures. Après avoir atteint son maximum, la teinte perd peu à peu de son intensité.

5° Méthode a l'acide chloroferrique de Denigès :

Denigès ayant montré que l'ion FeIII donne une coloration jaune en milieu fortement chlorhydrique, a utilisé cette réaction pour un dosage très simple de cet ion.

La comparaison de cette méthode avec les précédentes ne peut se faire selon le protocole précédemment décrit. On ne peut, en effet, ajouter l'acide chlorhydrique à des solutions titrées de fer, car cet acide serait en trop faible concentration pour assurer la stabilité de l'acide chloroferrique formé.

Afin de rester dans les mêmes conditions de comparaison, nous avons alors opéré d'après la technique suivante :

On prépare une solution mère d'acide chloroferrique en ajoutant à 990 ml d'acide chlorhydrique pur exempt de fer 10 ml de solution ferrique étalon à 10 grammes de fer par litre. A partir de cette solution mère titrée à 0,10 pour 1000, on prépare par dilution convenable avec de l'acide chlorhydrique pur, des solutions chloroferriques étagées de 0,08 à 0,001 pour 1000, cette dernière concentration étant à la limite de sensibilité. A 5 ml de chacune de ces dilutions, on ajoute 0,5 ml d'acide chlorhydrique pur, ce volume ayant pour but de compenser celui du réactif aqueux employé dans les expériences précédentes. La teinte obtenue étant parfaitement stable, nous avons effectué une seule mesure photométrique pour chaque dilution ferrique étudiée.

Résultats :

FIGURE 19

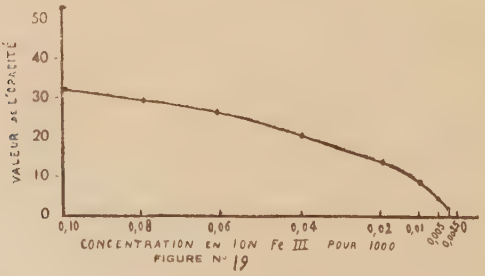


FIGURE N° 19

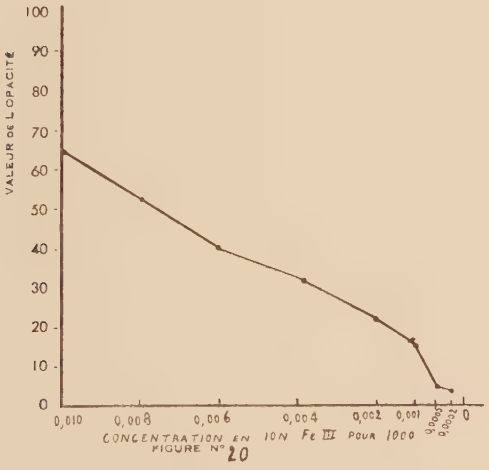
6° Méthode a la diméthylglyoxime :

Nous avons appliqué la technique exposée au chapitre premier (méthodes colorimétriques, 6°), sans pouvoir effectuer de corrections de volume.

Comme dans le cas précédent, la teinte obtenue étant immédiate et parfaitement stable, nous n'avons fait qu'une mesure photométrique par dilution d'ion FeIII.

Résultats :

FIGURE 20



Comparaison graphique des résultats :

Afin de pouvoir effectuer une comparaison objective des résultats, nous avons construit un tableau dans lequel figure. pour chaque méthode, en fonction de la concentration en fer, l'opacité maximum mesurée. Cette opacité, dans le cas où elle croît lentement, est toujours prise dans un temps inférieur à 20 minutes, ce qui nous semble être un maximum de durée pour un test comparatif.

En ce qui concerne le dosage par le phénylpyruvate de sodium, nous indiquons les courbes correspondant aux deux meilleures concentrations : celle à 1 p. 100, pour les doses de fer supérieures à 1 ctg par litre, et celle à 0,05 p. 100, pour les doses inférieures à 1 ctg.

TABLEAU XVIII

TECHNIQUES	Concentration en ion Fe III, pour 1000									
	0,25	0,10	0,05	0,03	0,01	0,005	0,0025	0,001	0,0005	0,0001
Au Sulfocyanure de potassium	93,5	88	79	65,5	25,5					
Au Salicylate de sodium	96,5	83,5	61,5	39,5	13,5					
Au Ferrocyanure de potassium	100	99,5	88	62	14	9	4			
A l'alloxantine	100	99,5	95	87	46	22	11	3		
A la diméthylglyoxime					64	36	25	15	5	4
A l'acide chloroferrique		31	23	18	9	5	3			
Au phénylpyruvate de sodium à 1 %	100	97,5	80	58	15,5					
Au phénylpyruvate de sodium à 0,05 %					27	14	5			

Nous avons illustré ce tableau par la figure n° 21, construite selon les indications données pour la figure numéro 8.

FIGURE 21

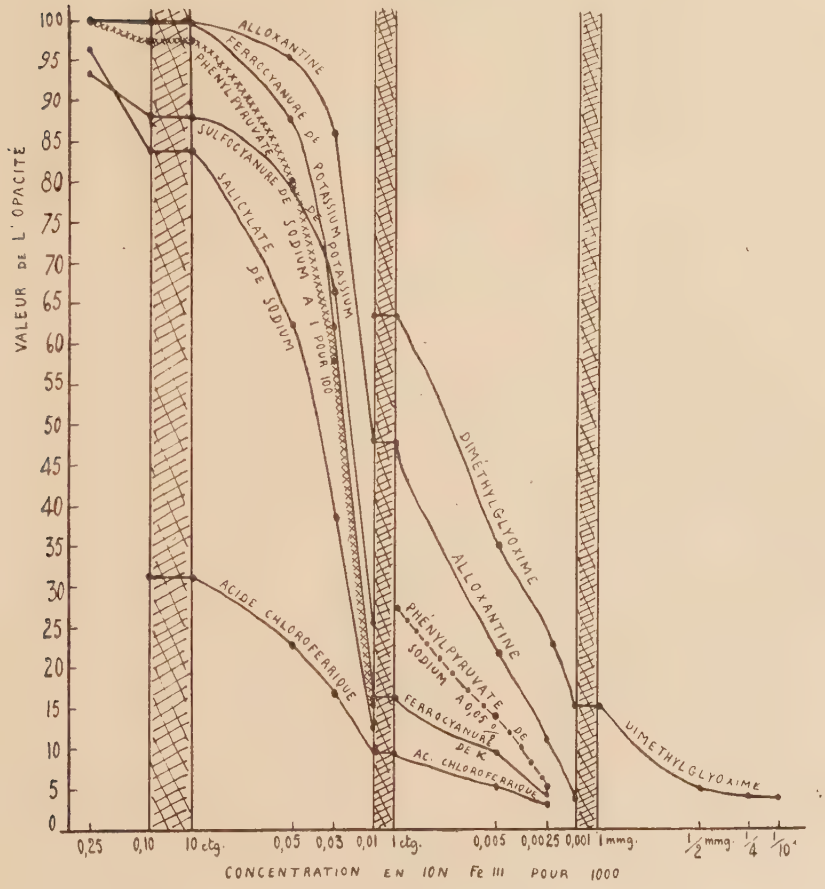


FIGURE N° 21

La sensibilité d'une technique colorimétrique de dosage peut, à notre avis, se caractériser par deux points essentiels :

la limite de sensibilité vis-à-vis de la concentration;

la variation d'intensité de teinte pour un minimum de variation de concentration de l'élément cherché.

Le tableau et la figure précédents renseignent remarquablement à ces deux points de vue. Le tableau donne la limite

de sensibilité des diverses techniques, et la figure, par l'inclinaison de ses courbes, la variation d'intensité des teintes.

L'examen de la figure n° 21 montre que la technique à la diméthylglyoxime est nettement supérieure à toutes les autres, tant par sa sensibilité que par la variabilité de sa teinte. Notons cependant que pour les concentrations ferriques supérieures à 0,01 p. 1000, l'intensité obtenue est trop forte pour permettre un dosage.

Pour faciliter l'étude comparative des autres techniques, nous allons considérer successivement deux zones de concentration ferrique :

— une zone correspondant aux concentrations comprises entre 10 et 1 ctg. d'ion FeIII par litre;

— une zone correspondant aux concentrations comprises entre 10 et 1 milligramme.

Dans la première zone, pour une concentration d'ion FeIII de 0,10 p. 1000, les courbes des méthodes à l'alloxantine, au ferrocyanure de potassium, et au phénylpyruvate de sodium en solution à 1 p. 100 indiquent sensiblement la même intensité. Avec un décalage de 10 à 15 pour 100 viennent ensuite les courbes des méthode au sulfocyanure de potassium et au salicylate de sodium, puis, nettement plus bas, la courbe de la technique à l'acide chloroferrique.

Les techniques de dosage au sulfocyanure de potassium, au salicylate de sodium et au phénylpyruvate de sodium à 1 p. 100 atteignent leur limite de sensibilité à une concentration d'ion FeIII de 0,01 p. 1000. Les autres techniques dépassent largement cette limite.

La méthode à l'alloxantine donne les meilleures intensités tout au long de la gamme ferrique. Celle à l'acide chloroferrique donne des intensités dégradées de façon progressive mais sans grande ampleur. Quant aux autres, leurs intensités décroissent de façon semblable et donnent sensiblement les mêmes résultats pour la concentration en ion FeIII de 0,01 pour 1000.

Nous pouvons donc dire que *notre méthode au phénylpyruvate de sodium en solution à 1 pour 100 donne pratiquement la même variation de teinte que la méthode au ferrocyanure de potassium.*

Dans la seconde zone de concentrations, correspondant aux dilutions ferriques de 10 à 1 milligramme p. 1000, seules

subsistent les techniques à la diméthylglyoxime, à l'alloxantine, au ferrocyanure de potassium, à l'acide chloroferrique, et au phénylpyruvate de sodium à condition que sa concentration soit de 0,05 pour 100. Ici encore, mais toujours après la technique à la dimétylglyoxime, la méthode à l'alloxantine donne les meilleurs résultats avec une grande variabilité de teinte et une sensibilité atteignant une concentration d'ion FeIII de 1 milligramme par litre. La limite de sensibilité des trois autres méthodes atteint seulement une concentration d'ion FeIII de 2,5 milligrammes par litre. La technique au phénylpyruvate de sodium a toutefois, sur ces trois dernières, l'avantage d'avoir une variabilité de teinte beaucoup plus grande.

En résumé, quelles que soient les concentrations en ion FeIII, notre technique au phénylpyruvate de sodium arrive au troisième rang de la sensibilité et de la variabilité des techniques courantes de dosage de cet ion. Pour les concentrations de fer inférieures à 0,01 p. 1000, elle s'avère nettement supérieure à la méthode au ferrocyanure de potassium.

PREPARATION D'UNE GAMME ARTIFICIELLE COLORÉE

Nous nous sommes heurté, pour la préparation de cette gamme, à des grosses difficultés, en raison de la tonalité de la teinte à obtenir et de son instabilité. D'autre part, la plupart des ions métalliques colorés qui nous auraient permis d'obtenir des résultats aisés précipitent mutuellement.

Utilisant deux concentrations différentes de phénylpyruvate de sodium, nous avons du établir deux gammes étalons :

— l'une correspondant à la concentration de phénylpyruvate de sodium à 1 pour 100, et s'appliquant aux concentrations en fer supérieures à 0,01 pour 1000;

— l'autre correspondant à la concentration de phénylpyruvate de sodium à 0,05 pour 100, et s'appliquant aux concentrations en fer comprises entre 10 et 3 milligrammes.

Nous rappelons que pour comparer à ces gammes la teinte de la réaction, il faut ajouter à 5 ml de solution ferrique 0,5 ml du réactif. La comparaison doit se faire entre 5 et 10 minutes avec les teintes de la première gamme, et entre 15 et 20 minutes avec celles de la seconde.

Ces mélanges, conservés en tubes scellés, sont parfaitement stables.

Les formules sont les suivantes :

GAMME I

Concentration en ion Fe III pour 1000	Sulfate de chrome à 20 %	Sulfate de cuivre à 30 %	Nitrate de cobalt à 10 %	Eau distillée
0,10	20 ml	16,2 ml	59,5 ml	4,3 ml
0,08	13 ml	28 ml	55,7 ml	3,3 ml
0,06	12,5 ml	15,1 ml	46 ml	26,4 ml
0,04	8,9 ml	9,5 ml	36,5 ml	45,1 ml
0,02	4,5 ml	2,3 ml	22 ml	71,2 ml
0,01	2,6 ml	1,9 ml	15,8 ml	79,7 ml

GAMME II

Concentration en ion Fe III pour 1000	Nitrate d'uranium à 5 %	Sulfate de cuivre à 5 %	Nitrate de cobalt à 5 %	Eau distillée
0,010	8 ml	42 ml	10 ml	40 ml
0,008	6 ml	32,4 ml	10,2 ml	51,2 ml
0,006	4,7 ml	15,3 ml	6,5 ml	73,5 ml
0,004	3,8 ml	9,9 ml	4,3 ml	82 ml
0,003	2,4 ml	7,3 ml	3,3 ml	87 ml

CHAPITRE III

ESSAI DE DOSAGE DE L'ION Fe III PAR LE SULFATE D'ORTHOXYQUINOLÉINE

L'expérience ayant montré que le sulfate d'orthoxyquinoléine donne en présence d'ions FeIII une réaction colorée intense, nous nous sommes demandé si un intéressant procédé de dosage ne pouvait être établi sur cette base.

Reprenant les techniques exposées dans le chapitre précédent, nous avons recherché les conditions optima de réaction et nous avons chiffré les résultats obtenus.

ETUDE DE LA REACTION

En présence d'une solution neutre d'ion FeIII, le sulfate d'orthoxyquinoléine donne une coloration verte dont l'intensité varie selon les concentrations. Immédiatement atteinte pour les solutions fortement concentrées, l'intensité maximum est plus longue à s'établir pour les solutions de faible concentration. Nous avons donc étudié les variations de la teinte dans le temps.

Reprenant exactement la technique opératoire du dosage par le phénylpyruvate de sodium, mais remplaçant ce dernier par des solutions décroîssantes de sulfate d'orthoxyquinoléine, nous avons renouvelé au comparateur de Hellige, les mesures périodiques d'opacité lumineuse.

Nous avons utilisé des dilutions d'ion FeIII à 0,25 - 0,10 - 0,05 - 0,03 - 0,02 - 0,015 - 0,012 - 0,010 - 0,005 - 0,002 et 0,001 pour 1000, ajoutant à 5 ml de solution ferrique 0,5 ml de solution de sulfate d'orthoxyquinoléine successivement dosée à 10 - 8 - 5 - 2 - 1 - 0,5 et 0,2 pour 100. Ces solutions sont faites par simple dissolution dans l'eau.

Les résultats ainsi obtenus ont été schématisés dans des courbes d'absorption lumineuse.

RESULTATS :

FIGURE 22

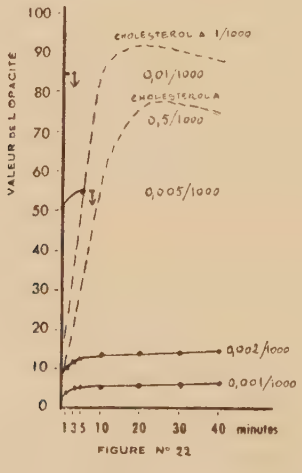


FIGURE N° 22

(Le réactif est une solution de sulfate d'orthoxyquinoleine à 10 pour 100)

Les dilutions ferriques dosées à 0,25 - 0,10 - 0,05 - 0,03 et 0,02 pour 1000 précipitent immédiatement par addition du réactif. Ce précipité apparaît au cours de la 1re minute avec les dilutions ferriques à 0,015 et 0,012 p. 1000, entre la 1re et la 3e minute avec la dilution à 0,010, et entre la 5e et la 10e minute avec la dilution à 0,005. Pour les dilutions inférieures, le précipité ne se forme plus.

1 milligramme est la limite de sensibilité.

FIGURE 23

Le précipité ne se forme plus avec la dilution ferrique à 0,25 p. 1000; il apparaît entre la 5e et la 10e minute avec la dilution à 0,10, et dès l'addition du réactif avec les dilutions

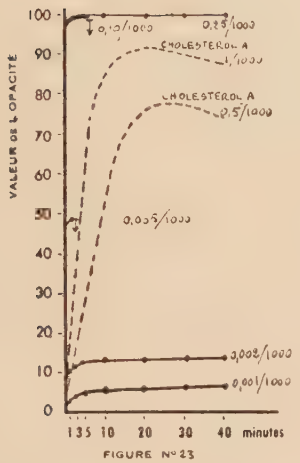


FIGURE N° 23

(Le réactif est une solution de sulfate d'orthoxyquinoleine à 8 pour 100)

à 0,05 et à 0,03 p. 1000. Il se forme au cours de la 1re minute avec les dilutions ferriques à 0,02 - 0,015 - 0,012 et 0,010 pour 1000, entre la 1re et la 3e minute avec la dilution à 0,005, et ne se forme plus avec les dilutions inférieures.

1 milligramme est la limite de sensibilité.

FIGURE 24

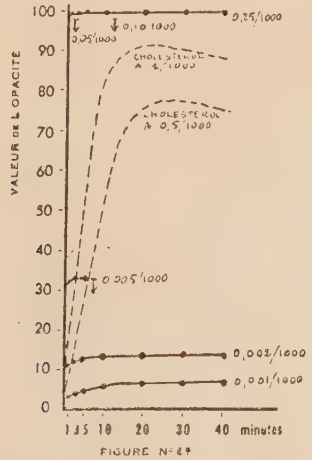


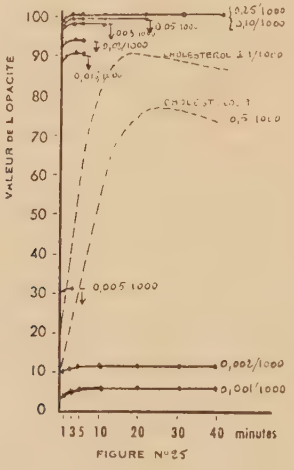
FIGURE N° 24

(Le réactif est une solution de sulfate d'orthoxyquinoleine à 5 pour 100)

Le précipité ne se forme pas avec la dilution ferrique à 0,25 p. 1000, et n'apparaît qu'entre la 10e et la 20e minute avec la dilution à 0,10. Il se développe entre la 1re et la 3e minute avec la dilution à 0,05, et dès l'addition du réactif avec la dilution à 0,03 p. 1000. Il se forme au cours de la 1re minute avec les dilutions ferriques à 0,02 - 0,015 - 0,012 et 0,010 pour 1000, entre 5 et 10 minutes avec la dilution à 0,005, et ne se forme plus avec les dilutions inférieures.

1 milligramme est encore la limite de sensibilité.

FIGURE 25



(Le réactif est une solution de sulfate d'orthoxyquinoleine à 2 pour 100)

Le précipité ne se forme plus avec les dilutions ferriques à 0,25 et à 0,10 p. 1000, et n'apparaît qu'entre la 20e et la 30e minute pour la dilution à 0,05, la 10e et la 20e minute pour la dilution à 0,03 et la 5e et la 10e minute pour les dilutions à 0,02 et 0,015 pour 1000. Il se forme au cours de la 1re minute avec les dilutions ferriques à 0,012 et 0,010 pour 1000, entre la 5e et la 10e minute avec la dilution à 0,005, et ne se forme plus avec les dilution inférieures.

La limite de sensibilité demeure toujours à 1 milligramme pour 1000 ml.

FIGURE 26

Le précipité, qui ne se forme plus pour les dilutions ferriques à 0,25, 0,10 et 0,05 pour 1000, apparaît entre la 30e et la 40e minute pour la dilution à 0,03, entre la 10e et la 20e minute

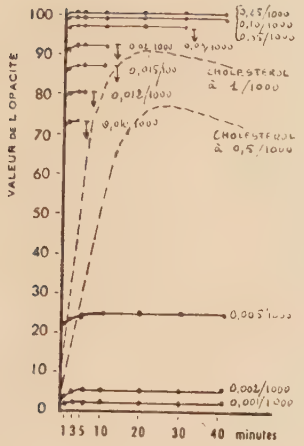


FIGURE N° 25

(Le réactif est une solution de sulfate d'orthoxyquinoleine à 1 pour 100)

pour les dilutions à 0,02 et à 0,015, entre la 5e et la 10e minute pour la dilution à 0,012, et entre la 3e et la 5e minute pour la dilution à 0,010. Pour les dilutions inférieures, il ne se forme pas.

1 milligramme marque à nouveau la limite de sensibilité.

FIGURE 27

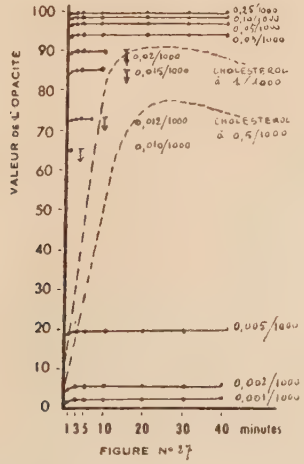


FIGURE N° 27

(Le réactif est une solution de sulfate d'orthoxyquinoleine à 0,5 pour 100)

Le précipité ne se forme plus avec les dilutions ferriques à 0,25 - 0,10 - 0,05 et 0,03 pour 1000, et n'apparaît qu'entre la 15e et la 20e minute avec la dilution à 0,02, entre la 10e et la 15e minute avec la dilution à 0,015, entre la 5e et la 10e minute avec la dilution à 0,012, et entre la 1re et la 3e minute avec celle à 0,010 p. 1000. Il ne se forme pas avec les dilutions inférieures.

1 milligramme demeure la limite de sensibilité.

FIGURE 28

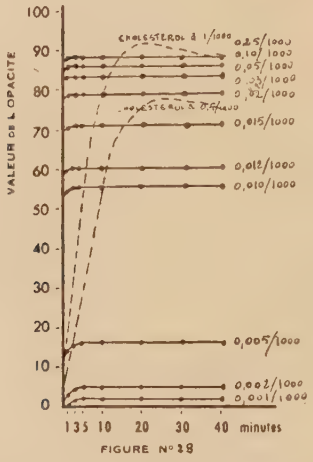


FIGURE N° 28

(Le réactif est une solution de sulfate d'orthoxyquinoleine à 0,2 pour 100)

Il ne se forme plus aucun précipité au cours des 40 minutes de l'observation.

1 milligramme demeure toujours la limite de sensibilité.

OBSERVATIONS

1° Caractères organoleptiques de la coloration :

La réaction colorée donnée par le sulfate d'orthoxyquinoléine et l'ion FeIII, développe une teinte vert malachite comparable à celle du phénylpyruvate de sodium. Cette teinte rappelant celle du cholestérol, nous avons à nouveau représenté sur chaque graphique les courbes correspondant à des taux de cholestérol de 1 gramme et 0,5 gramme par litre de

sérum. Si la coloration verte est très nette avec les solutions ferriques concentrées, elle vire au jaune plus ou moins verdâtre avec les solutions de faible concentration, par prédominance de la teinte jaune du réactif.

Contrairement à la coloration donnée par le phénylpyruvate de sodium, la teinte obtenue avec le sulfate d'orthoxyquinoléine est parfaitement stable. Son intensité maximum est presqu'immédiate quelle que soit la concentration de la dilution ferrique. L'examen de l'ensemble des courbes permet de le constater.

2° Etude de la formation des précipités :

Au cours de la réaction au sulfate d'orthoxyquinoléine, apparaît un précipité plus ou moins abondant dont la formation est fonction des concentrations respectives du réactif et de la dilution ferrique.

TABLEAU XIX

correspondant à la figure 29

Concentration en ion Fe III pour 1000	Concentration en sulfate d'orthoxyquinoleine pour 100						
	10	8	5	2	1	0,5	0,2
0,25	imméd.	0	0	0	0	0	0
0,10	imméd.	5 à 10 m	10 à 20 m	0	0	0	0
0,05	imméd.	imméd.	1 à 3 m	20 à 30 m	0	0	0
0,03	imméd.	imméd.	imméd.	10 à 20 m	30 à 40 m	0	0
0,02	imméd.	1re m	1re m	5 à 10 m	10 à 20 m	15 à 20 m	0
0,015	1re m	1re m	1re m	5 à 10 m	10 à 20 m	10 à 15 m	0
0,012	1re m	1re m	1re m	1re m	5 à 10 m	5 à 10 m	0
0,010	1 à 3 m	1re m	1re m	1re m	3 à 5 m	1 à 3 m	0
0,005	5 à 10 m	1 à 3 m	5 à 10 m	5 à 10 m	0	0	0
0,002	0	0	0	0	0	0	0
0,001	0	0	0	0	0	0	0

FIGURE 29

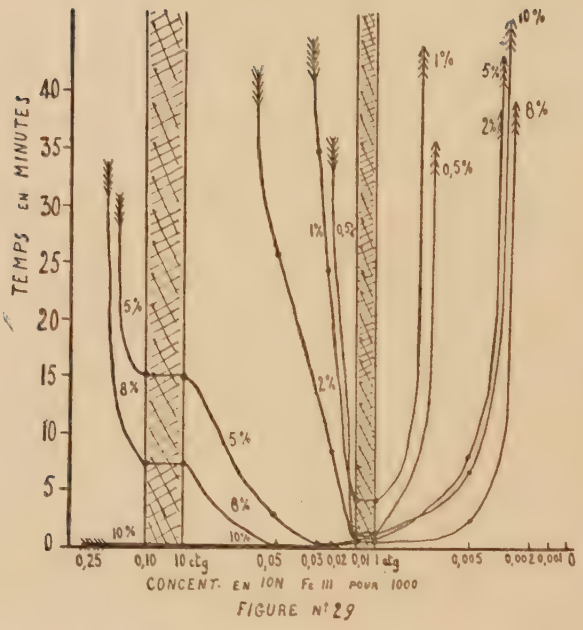


FIGURE N° 29

Le tableau et la figure qui l'illustre, indiquent de façon assez précise les conditions de formation de ce précipité.

Nos avons porté sur ce graphique en ordonnées, les temps d'apparition du précipité, et en abscisses, les concentrations des solutions ferriques, multipliant ces dernières comme il a été dit pour la figure n° 8 du chapitre précédent.

Chaque courbe définit deux zones :

— une première zone intérieure aux deux branches descendante et ascendante;

— et une deuxième zone extérieure à ces deux branches.

La première zone représente les conditions dans lesquelles on obtiendra toujours un précipité; la deuxième zone, celles où apparaît seulement une coloration.

Pour les concentrations de sulfate d'orthoxyquinoléine supérieures à 10 pour 100, la coloration n'apparaît, immédiate et seule, que pour les teneurs en fer inférieures ou au plus égales à 15 milligrammes par litre. Le précipité apparaît ensuite, se développant d'autant plus rapidement que la concentration en ion FeIII est elle-même plus importante. Ceci

est représenté sur la figure par la courbe correspondant au réactif à 10 pour 100; cette courbe se confond avec la ligne des abscisses jusqu'à la concentration de 2 ctg de fer par litre, et, de là, s'élève de façon exponentielle.

Pour toutes les autres concentrations en sulfate d'orthoxyquinoléine, on observe, au contraire, deux zones de coloration exemptes de précipités : une première pour les fortes concentrations en fer; une autre pour les faibles. La dimension de chacune de ces zones peut se mesurer par la différence des concentrations en ion FeIII pour lesquelles la coloration se produit seule; elle augmente au fur et à mesure que la concentration du réactif décroît. Ceci est mis en évidence sur la figure précédente : les branches descendantes et ascendantes des courbes représentant les diverses concentrations du réactif, se ressèrent progressivement en réduisant la surface intérieure — zone de précipitation — et étendant la surface extérieure — zone de formation unique de la coloration.

D'après cette étude, la réaction colorée seule se produit s'il y a un rapport harmonieux entre les concentrations du réactif et celles des solutions d'ion FeIII.

3° Intensité des colorations :

Nous avons rassemblé en un tableau les rapports comparatifs des intensités maxima obtenues, limitant à 10 minutes les temps de mesure, ainsi que le permet l'examen des graphiques établis.

FIGURE 30

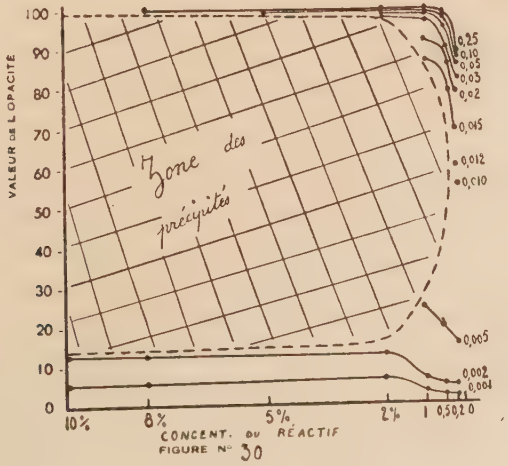


TABLEAU XX

correspondant à la figure 30

Concentration en ion Fe III pour 1000	Concentration en sulfate d'orthoxyquinoleine pour 100						
	10	8	5	2	1	0,5	0,2
0,25	ppté.	100	100	100	100	99,5	88
0,10	ppté.	ppté.	100	100	100	99	88
0,05	ppté.	ppté.	ppté.	99,5	99	97	86
0,03	ppté.	ppté.	ppté.	98	97	94	83
0,02	ppté.	ppté.	ppté.	ppté.	92	90	79
0,015	ppté.	ppté.	ppté.	ppté.	87	85	71
0,012	ppté.	ppté.	ppté.	ppté.	ppté.	ppté.	60
0,010	ppté.	ppté.	ppté.	ppté.	ppté.	ppté.	55
0,005	ppté.	ppté.	ppté.	ppté.	25	20	16
0,002	13	13	13	13	6	6	5
0,001	6	6	6	7	3	3	2

Le tableau et la figure précédentes montrent qu'il est pratiquement impossible de définir une concentration de sulfate d'orthoxyquinoléine donnant, en fonction de la concentration en fer, une proportionnalité régulière des teintes.

La figure n° 28, correspondant à une concentration de réactif de 0,2 pour 100, indique les meilleurs résultats. Cependant, pour des concentrations comprises entre 25 et 1 ctg de fer par litre, les variations d'intensité s'étendent seulement de 88 à 55, alors qu'une variation de concentration de 1 à 1/2 ctg provoque un écroulement de teinte de 55 à 16.

L'étude de la figure n° 30 montre, d'autre part, que la zone des précipités, particulièrement vaste, ne laisse subsister que des zones très faibles de coloration. La zone supérieure, la plus réduite, correspond aux fortes concentrations en ion FeIII; l'intensité des teintes y est grande mais peu étalée. La

zone inférieure, plus importante, et correspondant aux très faibles concentrations en fer (2 et 1 milligramme par litre), montre des intensités convenables et étalées. Entre ces deux zones, une troisième, très réduite, fait office de transition. Certaines courbes se réduisent à des points et les variations d'intensité des teintes y sont considérables.

4° Spécificité de la réaction :

Nous avons effectué, selon la technique décrite à propos du phénylpyruvate de sodium, l'étude de la spécificité de la réaction au sulfate d'orthoxyquinoléine. L'expérience montre que le plomb, l'argent, le thallium, le cuivre, le bismuth, le cadmium, l'arsenic, l'antimoine, l'étain, le chrome, l'aluminium, le nickel, le cobalt, le zinc, le manganèse, le calcium, le baryum ou le strontium ne donnent pas de réaction appréciable soit immédiate, soit après 24 heures, avec le sulfate d'orthoxyquinoléine. Il faut noter seulement qu'on obtient un louche jaune et un louche orange respectivement avec le mercure et l'uranium en solutions concentrées.

5° Influence du PH :

La réaction colorée au sulfate d'orthoxyquinoléine ne se développe favorablement qu'en milieu neutre. Un milieu acide de normalité N/30 atténue de 95 pour 100 l'intensité de la teinte. En milieu alcalin, il y a précipitation d'hydroxyde ferrique sans coloration.

APPLICATION. — DOSAGE DU SULFATE D'ORTHOXYQUINOLEINE PAR UN SEL DE FER III.

Les résultats précédents sont peu satisfaisants et ne permettent pas d'établir un procédé de dosage du fer. Cependant, la sensibilité de la réaction laisse supposer qu'une application pourrait en être faite au dosage du sulfate d'orthoxyquinoléine.

Nous avons effectué cette étude suivant le principe des expériences déjà exposées.

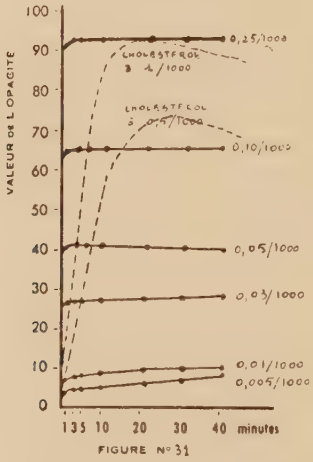
A 5 ml de solution de sulfate d'orthoxyquinoléine on ajoute 0,5 ml d'une solution titrée de perchlorure de fer. On obtient une teinte verte dont l'intensité varie selon les concentrations, mais dont la vitesse d'apparition est pratiquement instantanée et la stabilité très grande.

Nous avons employé des solutions de sulfate d'orthoxyquinoléine dosées à 0,25 - 0,10 - 0,05 - 0,03 - 0,01 - 0,005 - 0,002 et moins si nécessaire, pour 1000, auxquelles nous avons ajouté 0,5 ml d'une solution de perchlorure de fer successivement titrée à 10 - 1 - 0,5 - 0,2 et 0,1 grammes de fer pur par litre.

Nous avons établi les courbes d'absorption lumineuse, et avons chiffré les résultats comme précédemment.

Résultats :

FIGURE 31



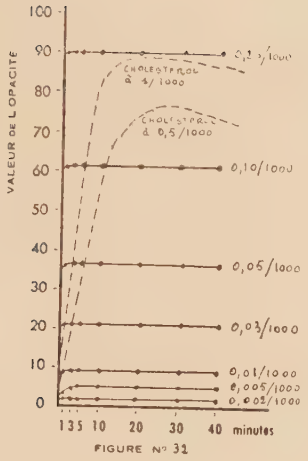
(Le réactif est une solution de fer III à 10 pour 1000)

La coloration jaune du réactif ne permet pas de déceler les reflets verdâtres pour la solution de sulfate d'orthoxyquinoléine à 2 milligrammes par litre.

La concentration à 5 milligrammes par litre doit être considérée comme la limite de sensibilité.

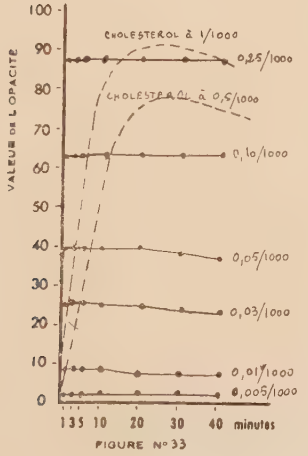
FIGURE 32

La solution de sulfate d'orthoxyquinoléine à 0,002 pour 1000 donne une coloration jaune verdâtre aisément dosable. Elle constitue cependant la limite de sensibilité.



(Le réactif est une solution de fer III à 1 pour 1000)

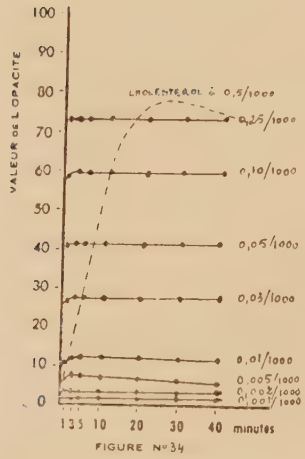
FIGURE 33



(Le réactif est une solution de fer III à 0,5 pour 1000)

La solution de sulfate d'orthoxyquinoléine à 0,002 pour 1000 donne une teinte jaunâtre non dosable au photomètre, mais visible à l'œil. Elle est à la limite de sensibilité.

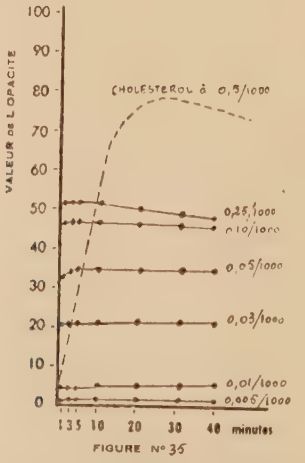
FIGURE 34



(Le réactif est une solution de fer III à 0,2 pour 1000)

La solution de sulfate d'orthoxyquinoléine à 1 milligramme par litre donne une réaction colorée appréciable, située à la limite de sensibilité.

FIGURE 35



(Le réactif est une solution de fer III à 0,1 pour 1000)

La solution de sulfate d'orthoxyquinoléine à 0,002 pour 1000 donne une légère teinte verdâtre non dosable au photomètre mais visible à l'œil. Elle constitue la limite de sensibilité.

Observations :

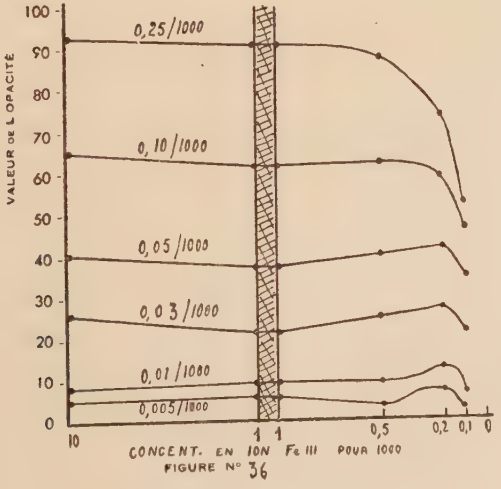
Les caractères organoleptiques de la coloration sont identiques à ceux précédemment décrits.

Nous avons synthétisé les différents résultats obtenus dans le tableau suivant :

TABLEAU XXI

Concentration en sulfate d'orthoxyquinoléine pour 1000	Concentration en ion. Fe III, pour 1000				
	10	1	0,5	0,2	0,1
0,25	92	90	87	73	51
0,10	64	61	62	59	46
0,05	40	36	39	41	34
0,03	26	21	25	27	21
0,01	8	9	8	12	5
0,005	5	5	3	7	1
0,002		2	3		
0,001			2		

FIGURE 36



Les temps de mesure de l'intensité maximum n'excédent pas 10 minutes, rendant plus rapide la technique du dosage.

1° *Proportionnalité de la coloration :*

L'examen de la figure n° 36 montre que la variation d'intensité des teintes, en fonction de la concentration en ion FeIII, est très marquée. Ceci est particulièrement net pour les concentrations de réactif à 10 - 1 - 0,5 et 0,2 grammes de fer pur par litre, ainsi que le montrent les figures 31 - 32 - 33 et 34 et les quatre premières colonnes du tableau récapitulatif.

Pour la concentration du réactif à 0,1 pour 1000 la proportionnalité des teintes est, par contre, beaucoup moins respectée, comme le montrent la figure 35 et la cinquième colonne du tableau.

2° *Intensité de la coloration* :

L'intensité de la coloration est légèrement sous la dépendance de la concentration du réactif ainsi qu'en témoigne l'examen des rangées horizontales du tableau III.

3° *Stabilité de la teinte :*

L'examen des figures 31, 32, 33 et 34 montre que l'intensité de la coloration atteint immédiatement sa valeur maximum et qu'elle se maintient constante pendant les 40 minutes de l'observation.

4° *Précipitation :*

Contrairement à ce que nous avions observé dans l'expérience inverse, ni louche, ni précipité ne viennent ici, même après plusieurs heures, troubler la limpidité de la réaction colorée. Si on se reporte à la figure n° 29, on voit qu'en effet, dans tous les cas de notre expérimentation, on se trouve très loin dans la zone externe gauche, hors des aires de précipitation.

5° *Concentration optimum du réactif en vue du dosage colorimétrique du sulfate d'orthoxyquinoléine :*

De la figure n° 36, il ressort que la concentration de 0,2 gramme d'ion FeIII par litre, donne la plus grande régularité de variation des teintes en fonction de la concentration en sulfate d'orthoxyquinoléine. Ceci est particulièrement net pour les faibles concentrations de ce sel. Ce critère nous a incité à retenir cette solution comme réactif de choix, bien que l'intensité maximum de la teinte soit inférieure, pour

les doses élevées en sulfate d'orthoxyquinoléine, à celle que donneraient des solutions plus concentrées en fer.

6° *Limite de sensibilité :*

Le réactif choisi donne une teinte limite mais nette avec une concentration de sulfate d'orthoxyquinoléine de 1 milligramme par litre.

7° *Influence du PH :*

L'expérience montre, comme précédemment, que la réaction colorée a seulement lieu en milieu neutre.

CHAPITRE IV

ESSAI DE DOSAGE DE L'ION Fe III PAR L'OXYHYDROMÉTHYLQUINOLÉINE

Nous avons poursuivi l'étude de l'action des dérivés de la quinoléine sur l'ion FeIII à l'aide de l'oxyhydrométhylquinoléine (a). L'expérience montre que ce dérivé donne avec une solution aqueuse d'ion FeIII une réaction colorée intense qui, jaune orangé en milieu neutre, vire au rouge en milieu acide.

ETUDE DE LA REACTION EN MILIEU NEUTRE

En présence d'une solution neutre d'ion FeIII, l'oxyhydrométhylquinoléine donne une coloration proportionnelle aux concentrations.

Reprenant la technique des dosages précédents, nous avons étudié l'action du réactif successivement dosé à 5 - 2 - 1 et 0,5 pour 100 sur des dilutions ferriques à 0,25 - 0,10 - 0,05 - 0,03 - 0,01 - 0,005 et 0,002 pour 1000.

A 5 ml des dilutions ferriques, on ajoute 1 ml de solution d'oxyhydrométhylquinoléine de titre connu, cette proportionnalité étant déterminée par l'expérience.

Nous avons suivi au comparateur de Hellige l'évolution des teintes et établi les courbes de variation.

(a) Ce produit nous a été obligeamment cédé par le Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Bordeaux.

RESULTATS :

FIGURE 37

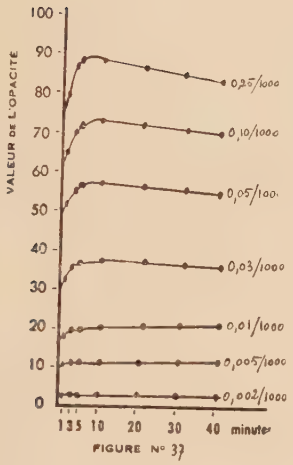


FIGURE N° 37

(Le réactif est une solution d'oxyhydrométhylquinoleine à 5 pour 100)

Bien que dosable au photomètre, la dilution ferrique à 2 milligrammes par litre est à la limite de sensibilité.

FIGURE 38

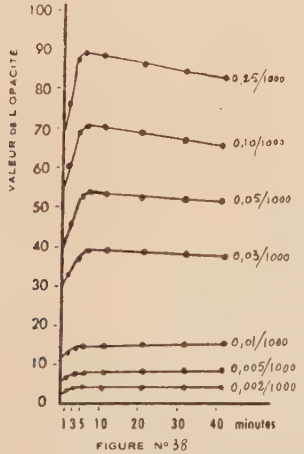
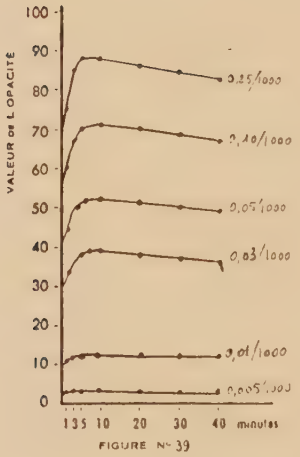


FIGURE N° 38

(Le réactif est une solution d'oxyhydrométhylquinoleine à 2 pour 100)

La dilution ferrique à 2 milligrammes par litre donne une coloration jaune nettement visible en regardant dans l'axe du tube; elle reste néanmoins à la limite de sensibilité.

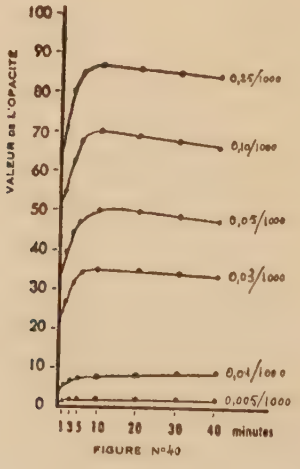
FIGURE 39



(Le réactif est une solution d'oxyhydrométhylquinoleine à 1 pour 100)

Bien qu'elle ne soit plus dosable au photomètre, la dilution ferrique à 2 milligrammes par litre donne une coloration jaune visible à l'œil.

FIGURE 40



(Le réactif est une solution d'oxyhydrométhylquinoleine à 0,5 pour 100)

La dilution ferrique à 2 milligrammes par litre donne ici une légère coloration grisâtre qu'on peut considérer hors de la limite de sensibilité.

L'examen des figures précédentes montre que la réaction n'est pas instantanée et ne possède pas une stabilité parfaite. Nous avons donc été amené, comme dans le cas du phénylpyruvate de sodium, à établir pour chaque figure un tableau récapitulatif de ses caractéristiques :

Temps d'apparition de l'opacité maximum;
Valeur de cette opacité;
Vitesses d'apparition et de disparition de la teinte.

TABLEAU XXII

correspondant à la figure 37

Solutions d'ion Fe III de concentration p. 1000 de	0,25	0,10	0,05	0,03	0,01	0,005	0,002
Temps d'apparition de l'opacité maximum	5 m	10 m	10 m	10 m	20 m	30 m	1 m
Valeur de cette opacité	88	73	57	47	21	12	3
Vitesse d'apparition de la teinte	17,6	7,3	5,7	4,7	1,05	0,40	3
Vitesse de disparition de la teinte	0,114	0,100	0,066	0,033	0	0	0

TABLEAU XXIII

correspondant à la figure 38

Solutions d'ion Fe III de concentration p. 1000 de	0,25	0,10	0,05	0,03	0,01	0,005	0,002
Temps d'apparition de l'opacité maximum	5 m	5 m	5 m	5 m	30 m	20 m	1 m
Valeur de cette opacité	88	70	53	39	15	8	4
Vitesse d'apparition de la teinte	17,6	14	10,6	7,8	0,50	0,40	4
Vitesse de disparition de la teinte	0,142	0,142	0,057	0,057	0	0	0

TABLEAU XXIV

correspondant à la figure 39

Solutions d'ion Fe III de concentration p. 1000 de	0,25	0,10	0,05	0,03	0,01	0,005
Temps d'apparition de l'opacité maximum	5 m	10 m	10 m	10 m	5 m	1 m
Valeur de cette opacité	88	70	53	39	13	3
Vitesse d'apparition de la teinte	17,6	7,1	5,3	3,9	2,6	3
Vitesse de disparition de la teinte	0,142	0,133	0,133	0,100	0	0

TABLEAU XXV

correspondant à la figure 40

Solutions d'ion Fe III de concentration p. 1000 de	0,25	0,10	0,05	0,03	0,01	0,005
Temps d'apparition de l'opacité maximum	10 m	10 m	10 m	10 m	30 m	1 m
Valeur de cette opacité	87	70	50	35	9	2
Vitesse d'apparition de la teinte	8,7	7	5	3,5	0,3	2
Vitesse de disparition de la teinte	0,100	0,100	0,066	0,066	0	0

OBSERVATIONS :

1° *Etude qualitative de la coloration :*

En raison de sa teinte jaune orangé, la réaction oxyhydrométhylquinoléine-ion FeIII ne se prête guère à un dosage par comparaison organoleptique. Elle est cependant proportionnelle aux concentrations des solutions ferriques, et aucun louche ou précipité ne viennent troubler sa limpidité.

On a vérifié avec les métaux déjà énumérés la spécificité de la réaction. Seul l'argent donne un précipité brun.

2° *Etude quantitative de la coloration :*

Nous allons comparer pour chaque courbe les caractéristiques précédemment mentionnées.

a) Etude de la durée de formation des opacités maxima :

TABLEAU XXVI

Concentration en ion Fe III pour 1000	Concentration en oxyhydrométhylquinoleine, pour 100			
	5	2	1	0,5
0,25	5 m	5 m	5 m	10 m
0,10	10 m	5 m	10 m	10 m
0,05	10 m	5 m	10 m	10 m
0,03	10 m	5 m	10 m	10 m
0,01	20 m	20 m	10 m	10 m
0,005	plateau	plateau	plateau	plateau
0,002	plateau	plateau		

Il ressort du tableau XXVI que la durée de formation de l'opacité maximum est peu influencée par la concentration en oxyhydrométhylquinoléine. Pour les fortes concentrations ferriques l'intensité maximum est toujours rapidement atteinte. Au contraire, avec les faibles concentrations, l'accroissement de l'intensité est infime et les courbes forment un plateau. De fait, on peut considérer que l'opacité maximum se situe toujours entre 5 et 15 minutes.

b) Etude de la valeur des opacités maxima :

L'étude du tableau XXVII montre que la valeur de l'opacité maximum est fonction de la concentration en ion FeIII; par contre, la concentration du réactif influe peu sur les résultats. Cependant, le réactif dosé à 5 grammes d'oxyhydrométhylquinoléine pour 100 donne le meilleur étalement des teintes en fonction des concentrations ferriques.

Cecí est illustré par la figure 41.

TABLEAU XXVII

correspondant à la figure 41

Concentration en ion Fe III pour 1000	Concentration en oxyhydrométhylquinoleine, pour 100			
	5	2	1	0,5
0,25	88	88	88	87
0,10	73	70	70	70
0,05	57	53	53	50
0,03	47	39	39	35
0,01	21	15	13	9
0,005	12	8	3	2
0,002	3	4		

FIGURE 41

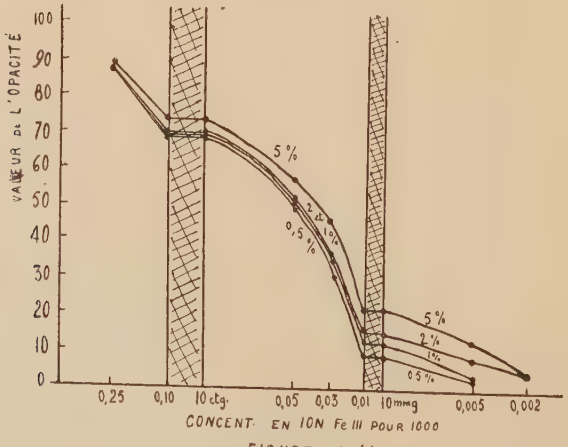


FIGURE N° 41

c) Etude des vitesses d'apparition des teintes :

TABLEAU XXVIII

correspondant à la figure 42

Concentration en ion Fe III pour 1000	Concentration en oxyhydrométhylquinoleine, pour 100			
	5	2	1	0,5
0,25	17,6	17,6	17,6	8,7
0,10	7,3	14	7,1	7
0,05	5,7	10,6	5,3	5
0,03	4,7	7,8	3,9	3,5
0,01	1,05	0,5	2,6	0,3
0,005	0,4	0,4	3	2
0,002	3	4		

FIGURE 42

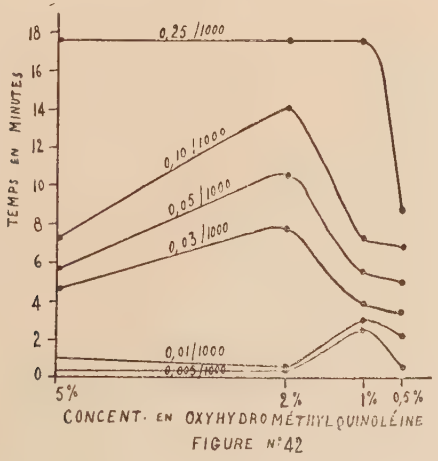


FIGURE N°42

La vitesse d'apparition des teintes, ainsi que le montre le tableau XXVIII illustré par la figure n° 42, est à la fois fonction de la concentration en oxyhydrométhylquinoléine et de la concentration en ion FeIII. Pour les concentrations ferriques supérieures ou égales à 0,03 pour 1000, elle présente un maximum avec le réactif à 2 p. 100. Pour les concentrations inférieures, ce maximum se produit avec le réactif à 1 pour 100.

d) Etude des vitesses de disparition des teintes :

TABLEAU XXIX

Concentration en ion Fe III pour 1000	Concentration en oxyhydrométhylquinoléine pour 100			
	5	2	1	0,5
0,25	0,114	0,142	0,142	0,100
0,10	0,100	0,142	0,133	0,100
0,05	0,066	0,057	0,133	0,066
0,03	0,033	0,057	0,100	0,066
0,01	0	0	0	0
0,005	0	0	0	0
0,002	0	0		

Par le tableau XXIX, on voit que la vitesse de disparition des teintes est très faible pour les fortes concentrations en ion FeIII, et qu'elle est nulle pour les faibles concentrations. De fait, on peut considérer que la teinte est stable pendant les 40 minutes de l'observation.

ETUDE DE LA REACTION EN MILIEU ACIDE

L'oxyhydrométhylquinoléine donne avec l'ion FeIII en milieu acide une réaction colorée rose-rouge proportionnelle aux concentrations.

La plupart des méthodes de dosage colorimétrique du fer s'effectuent en milieu neutre. Il paraît donc intéressant de reconnaître si cette réaction permet le dosage en milieu acide.

Cette étude a été faite en présence d'acide nitrique, sulfurique et chlorhydrique.

L'acide nitrique ne saurait convenir. Le noyau quinoléique du réactif conduit en effet à la formation d'un dérivé nitré rouge masquant la réaction.

Pour obtenir des résultats comparables nous avons toujours opéré avec une dilution ferrique titrée à 0,10 pour 1000 et une solution d'oxyhydrométhylquinoléine à 2 pour 100. A 5 ml de la dilution ferrique on ajoute 0,5 ml du réactif; cette addition est précédée ou suivie de celle de 2 ml d'une solution d'acide successivement pur, au 1/2, au 1/5e, au 1/10e, normal et 0,1 N. L'ordre d'addition influe sur l'intensité de la teinte; nous avons pris comme test de référence une courbe effectuée dans des conditions analogues mais pour laquelle les 2 ml de solution acide ont été remplacés par 2 ml d'eau distillée.

Résultats :

1° *Le réactif est ajouté à la solution ferrique :*

a) en milieu sulfurique :

FIGURE 43

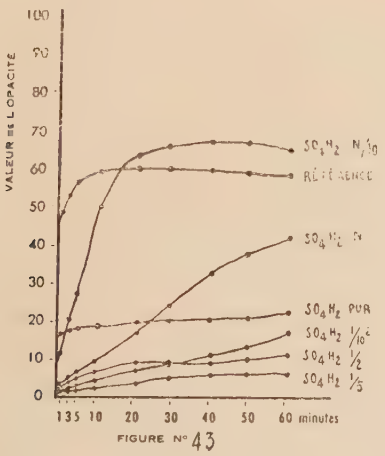


FIGURE N° 43

TABLEAU XXX

correspondant à la figure 43

Acide sulfurique	pur	1/2	1/5	1/10	N	N/10	Référ.
Temps d'apparition de l'opacité maximum	>60m	>60m	>60m	>60m	>60m	40 m	15 m
Valeur de cette opacité	>23	>11	>6	>17	>42	67	60
Vitesse d'apparition de la teinte	0,383	0,183	0,100	0,283	0,7	1,675	4
Vitesse de disparition de la teinte	0	0	0	0	0	0,100	0,044

De ces données, il ressort que :

1° la durée d'obtention de l'opacité maximum semble croître en fonction de la concentration en acide. De 15 minutes pour l'essai à blanc, elle passe à 40 minutes en présence d'acide sulfurique 0,1 N. Pour toutes les autres concentrations de l'acide, son accroissement est tel que l'opacité maximum n'est jamais atteinte au cours des 60 minutes de l'observation et que nous n'avons pu la chiffrer;

2° pour ces mêmes raisons, l'opacité maximum n'a pu être mesurée qu'en présence de l'acide 0,1 N. Les résultats obtenus sont supérieurs à ceux de la courbe de référence. Pour les solutions d'acide supérieures ou égales à la normalité, l'opacité n'atteint son maximum qu'hors du délai d'observation. Une détermination effectuée après 24 heures donne dans chaque cas des valeurs voisines oscillant entre 58 et 45;

3° la vitesse d'apparition de la teinte décroît à mesure que le taux de l'acidité augmente.

Les valeurs aberrantes, données par la courbe correspondant à l'acide sulfurique pur, sont dues à un brunissement du mélange.

b) en milieu chlorhydrique :

L'examen de la figure 44 et du tableau XXXI montre que les observations établies en milieu sulfurique restent vraies en milieu chlorhydrique. Les mêmes lois régissent les deux cas.

Il faut cependant signaler qu'avec l'acide chlorhydrique pur, la réaction à l'oxyhydrométhylquinoléine est masquée par la formation d'acide chloroferrique.

FIGURE 44

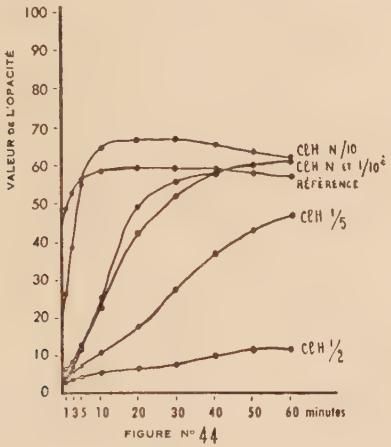


FIGURE N° 44

TABLEAU XXXI

correspondant à la figure 44

Acide chlorhydrique	pur	1/2	1/5	1/10	N	N/10	Référ.
Temps d'apparition de l'opacité maximum		> 60 m	> 60 m	60 m	60 m	15 m	15 m
Valeur de cette opacité		13	47	61	61	67	60
Vitesse d'apparition de la teinte		0,216	0,783	1,016	1,016	4,466	4
Vitesse de disparition de la teinte		0	0	0	0	0,166	0,044

2° *L'acide est ajouté au mélange en réaction :*

Nous avons repris les expériences précédentes en ajoutant l'acide 30 secondes après le début de la réaction.

a) acide sulfurique :

Tous les facteurs caractérisant les courbes sont sous l'étroite dépendance de la concentration de l'acide ajouté.

FIGURE 45

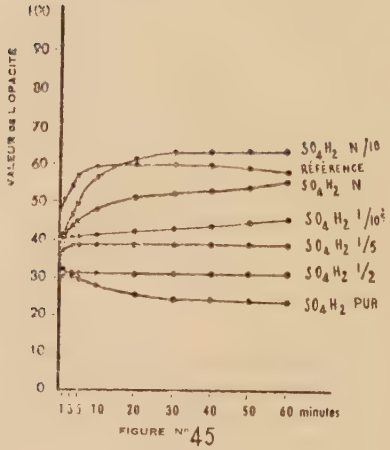


FIGURE N°45

TABLEAU XXXII

correspondant à la figure 45

Acide sulfurique	pur	1/2	1/5	1/10	N	N/10	Référ.
Temps d'apparition de l'opacité maximum					60 m	40 m	15 m
Valeur de cette opacité maximum	31	33	39	45	55	63	60
Vitesse d'apparition de la teinte					0,916	2,1	4
Vitesse de disparition de la teinte	0,135	0,033	0	0	0	0	0,044

Pour l'acide sulfurique 0,1N, la courbe, à nouveau décalée dans le temps, reste supérieure à celle que donne la réaction faite en milieu neutre. Pour toutes les autres concentrations, le rendement de la réaction décroît à mesure qu'augmente le taux de l'acidité.

Le temps d'apparition de l'opacité maximum excède pour les concentrations d'acide supérieures à la normalité les 60 minutes de l'observation. Cependant, il augmente en fonction du titre des acides ajoutés.

La valeur de l'opacité obéit aux mêmes lois. Elle augmente lentement avec l'acide sulfurique N et 1/10e, restant inférieure à celle obtenue en milieu neutre. Elle se stabilise à sa valeur au moment de l'addition de l'acide avec les dilutions sulfuriques au 1/5e et au 1/2. Elle est diminuée par addition de l'acide sulfurique pur.

Les vitesses d'apparition et de disparition de la teinte sont corollaires des facteurs précédents.

b) acide chlorhydrique :

FIGURE 46

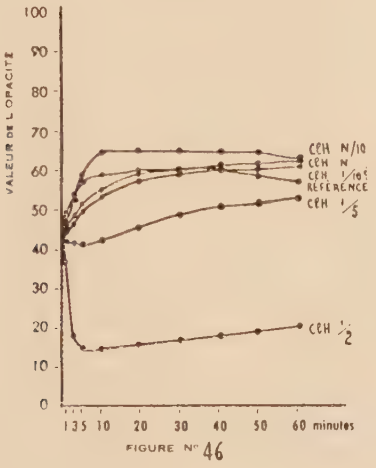


FIGURE N° 46

TABLEAU XXXIII

correspondant à la figure 46

Acide chlorhydrique	pur	1/2	1/5	1/10	N	N/10	Référ.
Temps d'apparition de l'opacité maximum			>60 m	60 m	50 m	10 m	15 m
Valeur de cette opacité maximum		36	53	61	62	65	60
Vitesse d'apparition de la teinte			0,883	1,016	1,24	6,5	4
Vitesse de disparition de la teinte		0,254	0	0	0	0,100	0,044

La figure 16 et le tableau XXXIII permettent de dire que les facteurs caractérisant les courbes varient dans le sens précédemment défini.

L'acide chlorhydrique 0,1 N donne, comme l'acide sulfurique de même titre, des résultats supérieurs à ceux de l'essai à blanc. Les autres concentrations en acide donnent un abaissement notable de l'intensité. Cet abaissement est toutefois moins soumis que précédemment aux variations de l'acidité.

Seul l'acide chlorhydrique au 1/2 provoque un écroulement de la teinte.

En résumé, on peut dire que la réaction oxyhydrométhylquinoléine-ion FeIII est nettement influencée par l'acidité du milieu réactionnel; l'action est différente selon que l'acide est ajouté à la solution ferrique avant ou après le réactif.

Les tableaux suivants rappellent comparativement les deux caractéristiques essentielles des courbes : le temps d'apparition et la valeur de l'opacité maximum. Ils illustrent l'influence de l'acide.

Quel que soit le cas envisagé, l'addition d'un acide non oxydant amenant le milieu réactionnel à une concentration de 0,03 N ne diminue pratiquement pas la valeur des opacités et améliore l'aisance de la lecture en faisant virer la teinte au rouge.

TABLEAU XXXIV

récapitulatif de la durée d'obtention de l'opacité maximum en milieu acide

Dilution de l'acide	Acide sulfurique ajouté		Acide chlorhydrique ajouté	
	Avant le R	Après le R	Avant le R	Après le R
pur	> 60 m	1 m		
1/2	> 60 m	1 m	> 60 m	1 m
1/5	> 60 m	5 m	> 60 m	> 60 m
1/10	> 60 m	50 m	60 m	60 m
N	> 60 m	60 m	60 m	50 m
N/10	40 m	30 m	15 m	10 m
sans acide H_2O	15 m	15 m	15 m	15 m

TABLEAU XXXV

récapitulatif de la valeur des opacités maxima en milieu acide

Dilution de l'acide	Acide sulfurique ajouté		Acide chlorhydrique ajouté	
	Avant le R	Après le R	Avant le R	Après le R
pur	23	31		
1/2	11	33	13	36
1/5	6	39	47	53
1/10	17	45	61	61
N	42	55	61	62
N/10	67	63	67	65
sans acide H_2O	60	60	60	60

On adopte donc pour ce dosage la technique suivante :

A 5 ml de solution ferrique ajouter 0,2 ml d'acide sulfurique N et 1 ml de solution d'oxyhydrométhylquinoléine à 5 pour 100.

Une étude colorimétrique, faite selon ce processus, avec les concentrations habituelles de fer, permet d'établir les courbes suivantes :

FIGURE 47

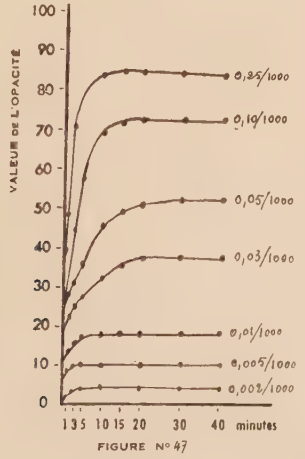


FIGURE N° 47

La solution ferrique à 0,002 pour 1000 est à la limite de sensibilité.

L'étude de la figure 17 montre que malgré un léger retard, l'opacité maximum des teintes est parfaitement fonction des concentrations en fer, et vaut en intensité et en stabilité l'opacité obenue en milieu neutre.

La lecture ne devra pas être faite avant 20 minutes.

COMPARAISON DE LA SENSIBILITE DE LA REACTION ION FEIII — OXYHYDROMETHYLQUINOLEINE AVEC LES TECHNIQUES CLASSIQUES DE DOSAGE COLORIMETRIQUE DE L'ION FERRIQUE.

FIGURE 48

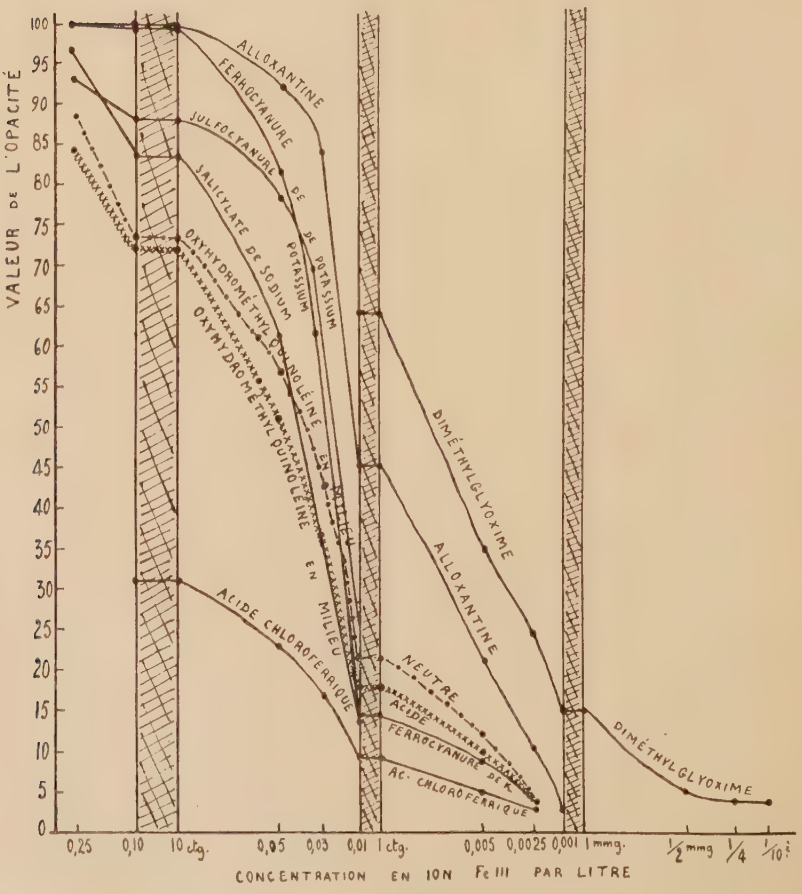


FIGURE N° 48

Comme pour le phénylpyruvate de sodium, nous avons placé dans un graphique récapitulatif des techniques classiques de dosage du fer, les résultats les plus satisfaisants obtenus en milieu neutre et en milieu acide.

Dans les deux cas, le réactif utilisé est une solution d'oxyhydrométhylquinoléine à 5 pour 100.

Le graphique montre que pour les concentrations de fer supérieures à 1 ctg, la technique étudiée donne, en milieu neutre comme en milieu acide, des résultats légèrement inférieurs à ceux du salicylate de sodium.

Au contraire, pour des concentrations de fer comprises entre 10 et 2 milligrammes, limite de sensibilité de la technique, les résultats sont supérieurs à ceux donnés par les méthodes au salicylate de sodium et au ferrocyanure de potassium. En milieu neutre, les résultats sont toujours légèrement supérieurs à ceux obtenus en milieu acide.

CHAPITRE V

ESSAI DE DOSAGE DE L'ION Fe III

PAR

L'ACIDE IODOXYQUINOLÉINE SULFONIQUE

Poursuivant l'étude des réactions de l'ion FeIII en présence des dérivés de la quinoléine, nous avons constaté que l'acide iodoxyquinoléine sulfonique, spécialisé sous le nom de Mixiod, donne avec cet ion une coloration verte.

Selon le protocole habituel, nous avons fait l'étude systématique de la réaction.

Technique :

A 5 ml de dilution ferrique, on ajoute 1 ml de solution d'acide iodoxyquinoléine sulfonique.

Nous avons établi les courbes de variation de l'opacité par action sur les concentrations ferriques habituelles de solutions de réactif à 2 - 1 - 0,5 - 0,4 - 0,3 et 0,1 pour 100.

Résultats :

FIGURE 49

La teinte orangée de l'essai à blanc ne permet pas d'effectuer le dosage de concentrations ferriques inférieures à 0,002 pour 1000. Cette dernière concentration développe une légère teinte verdâtre et marque la limite de sensibilité.

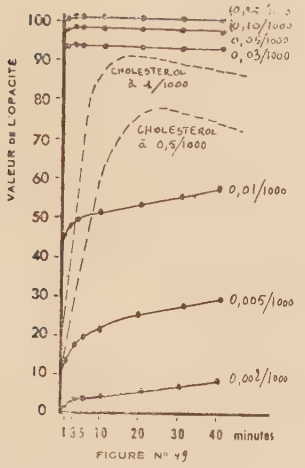


FIGURE N° 49

(Le réactif est une solution d'acide iodoxyquinoleine sulfonique à 2 p. 100)

FIGURE 50

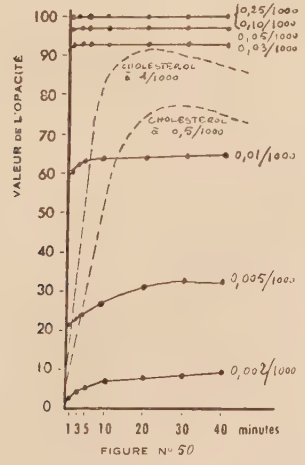
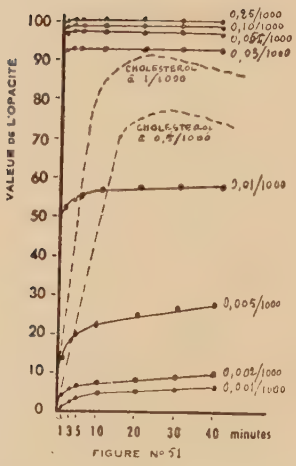


FIGURE N° 50

(Le réactif est une solution d'acide iodoxyquinoleine sulfonique à 1 p. 100)

La dilution ferrique à 0,001 pour 1000 développe une légère coloration verdâtre hors de la limite de sensibilité.

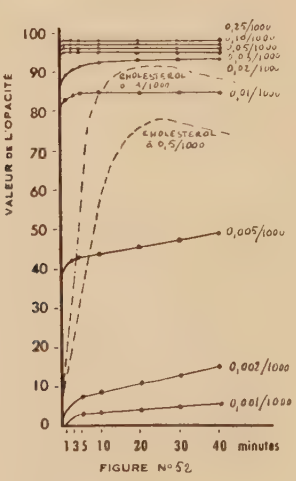
FIGURE 51



(Le réactif est une solution d'acide iodoxyquinoleine sulfonique à 0,5 %)

La dilution ferrique à 0,001 pour 1000 marque la limite de sensibilité.

FIGURE 52



(Le réactif est une solution d'acide iodoxyquinoleine sulfonique à 0,4 %)

La dilution ferrique à 0,0005 pour 1000 donne une légère teinte verdâtre qui, bien que perceptible, demeure hors de la limite de sensibilité.

FIGURE 53

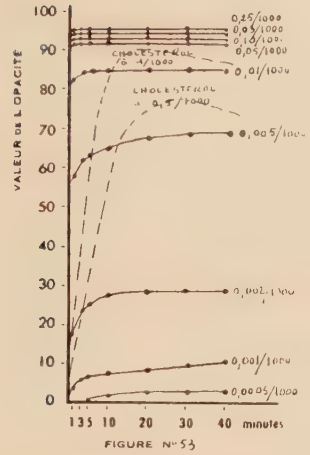


FIGURE N° 53

(Le réactif est une solution d'acide iodoxyquinoléine sulfonique à 0,3 p. 100)

La dilution ferrique à 1/2 milligramme par litre marque la limite de sensibilité.

FIGURE 54

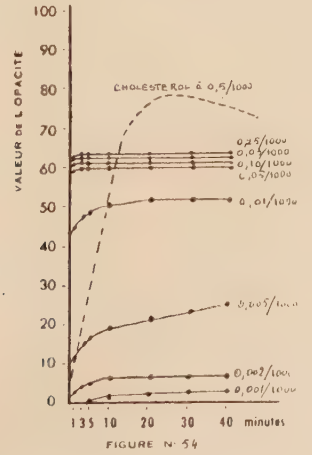


FIGURE N° 54

(Le réactif est une solution d'acide iodoxyquinoléine sulfonique à 0,1 p. 100)

La solution à 1 milligramme d'ion FeIII par litre développe une légère teinte verdâtre, limite extrême de sensibilité.

Observations :

1° *Caractères organoleptiques de la coloration :*

La coloration que donne l'acide iodoxyquinoléine sulfonique rappelle celle obtenue avec le sulfate d'orthoxyquinoléine. Sa limpidité est toujours parfaite.

Pour les concentrations ferriques supérieures à 1 ctg par litre, la coloration atteint immédiatement son opacité maximum, et s'y maintient pendant les 10 minutes de l'observation.

Pour les concentrations inférieures, la teinte croît lentement sans atteindre son maximum au cours des mêmes délais.

La sensibilité de la réaction est fonction de la concentration du réactif. Elle atteint son maximum avec une solution d'acide iodoxyquinoléine sulfonique à 0,3 pour 100; elle permet alors de déceler 1/2 milligramme d'ion FeIII par litre.

La réaction est spécifique. Essayée sur les cations habituels, elle ne donne lieu à aucune coloration.

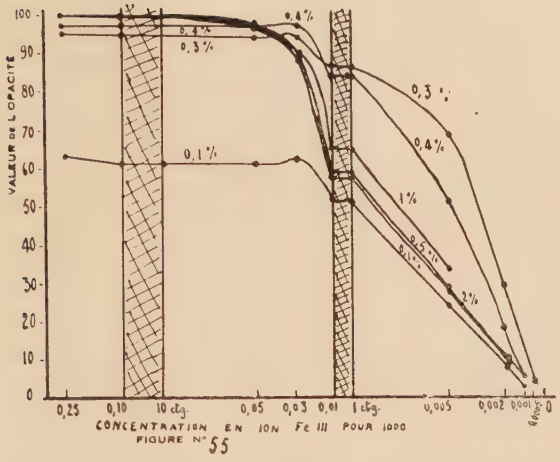
2° *Etude quantitative de la coloration :*

TABLEAU XXXVI

récapitulatif des opacités maxima, correspondant à la figure 55

Solutions d'ion Fe III de concentration p. 1000 de	Concentration du réactif pour 100					
	2	1	0,5	0,4	0,3	0,1
0,25	100	100	100	97	95	63
0,10	100	100	99,5	97	94	61
0,05	97	97	97	97	94	61
0,03	93	93	93	97	95	63
0,01	57	65	58	84	85	51
0,005	29	33	28	49	69	25
0,002	9	10	10	15	29	8
0,001			7	6	11	3
0,0005					3	

FIGURE 55



L'examen du tableau et de la figure précédents montre que:

1° Pour les concentrations ferriques supérieures à 0,03 pour 1000, il n'y a, quelle que soit la concentration du réactif, aucune proportionnalité entre l'intensité de la coloration et la concentration étudiée. Pour les doses inférieures, la proportionnalité est par contre excellente, et permet un dosage colorimétrique aisé.

2° Les concentrations du réactif supérieures à 1 p. 100 ne permettent pas de déceler des doses inférieures à 2 milligrammes d'ion FeIII par litre, par suite de la coloration orangée propre à ces réactifs. Les concentrations à 0,5 - 0,4 et notamment 0,3 pour 100 donnent les meilleurs résultats; cette dernière permet de doser 1/2 milligramme d'ion FeIII par litre. Les concentrations inférieures à 0,3 pour 100 sont trop pauvres en réactif pour donner des résultats satisfaisants.

COMPARAISON DE LA SENSIBILITE DE CETTE TECHNIQUE AVEC LES METHODES CLASSIQUES DE DOSAGE COLORIMETRIQUE DE L'ION FEIII :

Prenant comme technique préférentielle la concentration d'acide iodoxyquinoléine sulfonique à 0,3 pour 100, nous comparons sa courbe des opacités à celles que donnent les méthodes classiques de dosage de l'ion FeIII. (Voir la figure 56).

FIGURE 56

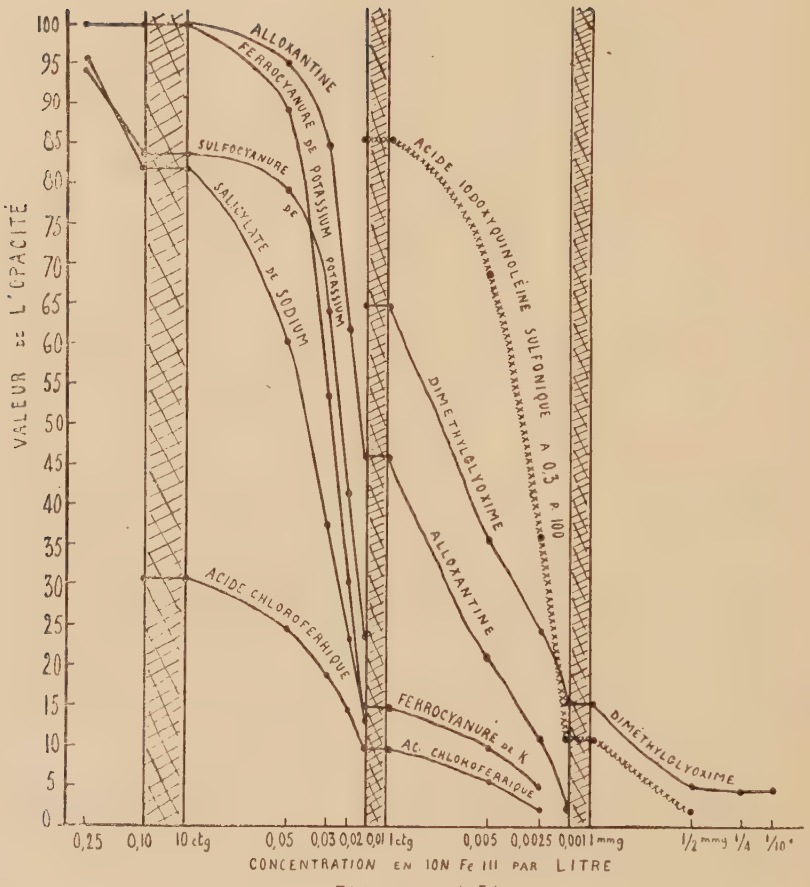


FIGURE N° 56

L'examen de cette figure montre que, dans la zone comprise entre 1 ctg et 1 milligramme, la méthode à l'acide iodoxyquinoléine sulfonique est nettement supérieure à toutes les autres techniques classiques.

CHAPITRE VI

ESSAI DE DOSAGE DE L'ION Fe III

PAR

L'ACIDE PHÉNYL QUINOLÉINE CARBONIQUE

On trouve dans la littérature que l'acide 2 phényl quinoléine 4 carbonique, spécialisé sous le nom d'Atophan, donne avec l'ion FeIII une coloration rouge. Nous avons tenté d'appliquer cette réaction à un mode de dosage, mais nous nous sommes heurté à des difficultés qui nous l'ont fait rejeter.

Insoluble dans l'eau, l'acide phényl quinoléine carbonique doit être utilisé en solution alcoolique. En raison de sa faible solubilité dans l'alcool, l'addition d'un certain volume aqueux de solution ferrique entraîne la formation d'un précipité soit de l'acide, soit d'hydrate ferrique selon les proportions respectives; aucune réaction colorée ne se manifeste.

Pour obtenir la coloration rouge en phase homogène, il faut ajouter un très faible volume aqueux ferrique (quelques $1/10^{e}$ de ml) à un important volume (plusieurs ml) de solution alcoolique d'acide phényl quinoléine carbonique. De ce fait, la quantité de fer ajoutée est très faible lorsque la solution étudiée n'est pas très concentrée, et la sensibilité de la méthode est peu satisfaisante.

Les essais ne nous ont pas permis de déterminer des concentrations ferriques inférieures à 1 ctg par litre.

CHAPITRE VII

ESSAI DE DOSAGE DE L'ION Fe III PAR L'IODOCHLOROXYQUINOLÉINE

La bibliographie indique également que l'iodochloroxyquinoléine, spécialisé sous le nom de Vioforme, donne avec l'ion FeIII une réaction colorée vert émeraude. Comme l'acide iodoxyquinoléine sulfonique, l'iodochloroxyquinoléine n'est soluble qu'en milieu alcoolique concentré : on se heurte donc aux mêmes difficultés que précédemment.

Nous avons constaté, au cours de nos recherches, que le vioforme est soluble dans l'acétone, mais que l'addition d'une solution ferrique aqueuse détermine l'apparition d'un abondant précipité noirâtre; nous nous sommes demandé si, en empêchant la précipitation de ce complexe, on ne pourrait pas obtenir une méthode colorimétrique sensible. Les essais de stabilisation par le glycérol s'étant montrés décevants, nous avons essayé l'action de l'acide chlorhydrique en milieu glycériné. Dans ce cas, l'addition d'une solution ferrique donne une coloration immédiate, mais celle-ci est très rapidement suivie de l'apparition d'un précipité. Nous avons alors essayé l'acétone elle-même comme stabilisateur : l'iodochloroxyquinoléine est dissous à saturation dans un mélange de 2/3 d'acétone et d'1/3 d'alcool. L'expérience montre qu'on obtient encore une précipitation par addition

à ce réactif de solutions ferriques de concentrations supérieures à 0,10 pour 1000, et seulement une coloration par addition de solutions de taux inférieurs, à condition d'ajouter un volume supplémentaire d'acétone.

Par suite, nous proposons la technique suivante :

Ajouter à 1 ml de solution saturée d'iodochloroxyquinoléine préparée dans les conditions précédemment définies, 5 ml d'acétone et 0,5 ml de solution ferrique.

Nous avons étudié l'intensité de la teinte obtenue dans ces conditions opératoires, en fonction de concentrations décroissantes d'ion FeIII.

Nous avons schématisé nos résultats dans la figure n° 57.

FIGURE 57

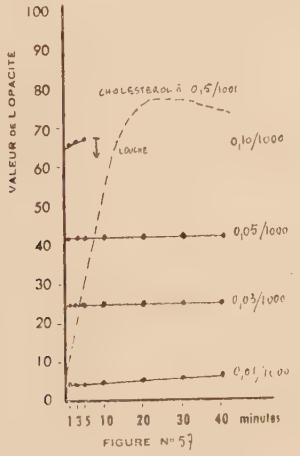


FIGURE N° 57

La dilution ferrique à 0,25 pour 1000 donne une opacité de 91 mais précipite au bout d'environ 40 secondes.

Observations :

Cette méthode permet seulement d'effectuer des dosages colorimétriques pour les solutions ferriques dont les concentrations sont comprises entre 10 et 1 ctg d'ion FeIII par litre. Cette dernière dose est à la limite de sensibilité.

La proportionnalité de la teinte est bien respectée. L'intensité maximum est immédiate et se maintient constante pendant tout le temps de l'observation.

Cette méthode ne présente toutefois pas d'intérêt pratique et nous ne la comparerons pas aux techniques classiques déjà étudiées.

CHAPITRE VIII

ESSAI DE DOSAGE DE L'ION Fe III PAR L'ION SULFOSALICYLIQUE

ESSAI DE DOSAGE PAR L'ACIDE SULFOSALICYLIQUE

L'acide sulfosalicylique donne en présence d'ion FeIII une coloration rouge pourpre. La réaction paraissant sensible, nous l'avons étudiée quantitativement selon le protocole maintes fois exposé.

TECHNIQUE :

On ajoute à 5 ml de la solution ferrique 1 ml d'une solution aqueuse d'acide sulfosalicylique fraîchement préparée.

Nous avons établi les courbes de variation de l'opacité de la teinte obtenue par action sur les dilutions ferriques habituelles du réactif successivement dosé à 20 - 10 - 5 et 1 pour 100.

RÉSULTATS :

FIGURE 58

La dilution ferrique à 0,0005 pour 1000 donne après 20 minutes une légère teinte rose non dosable au photomètre.

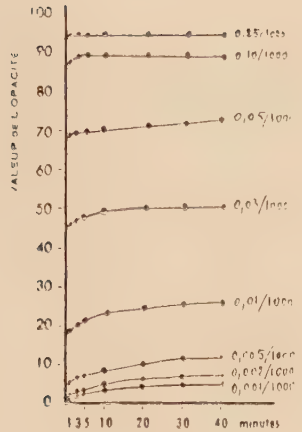


FIGURE N° 58

(Le réactif est une solution d'acide sulfosalicylique à 20 pour 100)

FIGURE 59

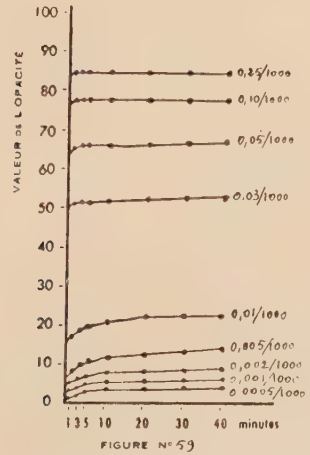
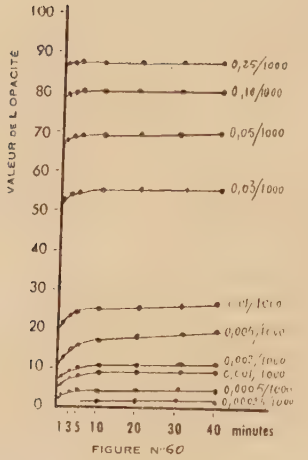


FIGURE N° 59

(Le réactif est une solution d'acide sulfosalicylique à 10 pour 100)

La solution à 1/2 milligramme d'ion FeIII par litre est à la limite de sensibilité.

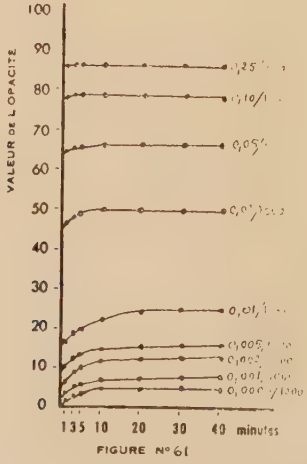
FIGURE 60



(Le réactif est une solution d'acide sulfosalicylique à 5 pour 100)

La dilution ferrique au 1/1 de milligramme par litre, donne après 5 minutes une légère teinte rose qui se trouve à la limite de sensibilité.

FIGURE 61



(Le réactif est une solution d'acide sulfosalicylique à 1 pour 100)

La dilution ferrique au 1/4 de milligramme par litre donne après quelques minutes une teinte grisâtre hors de la limite de sensibilité.

Observations :

1° *Caractères organoleptiques de la coloration :*

La coloration rouge pourpre obtenue par action de l'acide sulfosalicylique sur des solutions ferriques fortement concentrées s'atténue d'une façon régulière et sensible lorsque le taux d'ion FeIII diminue.

La sensibilité la plus grande est donnée par la concentration du réactif à 5 pour 100, pour laquelle la dilution ferrique au 1/4 de milligramme par litre développe une teinte rose appréciable. Cette sensibilité ne dépasse pas le 1/2 milligramme pour les solutions de réactif à 1 et 10 pour 100, et le milligramme pour celle à 20 pour 100. L'essai à blanc présente en effet une très légère coloration rose due au réactif; par suite, une trop grande concentration de ce dernier diminue l'aisance de comparaison des teintes.

Nous avons vérifié, dans les conditions de l'expérience, la spécificité de la réaction à l'acide sulfosalicylique vis-à-vis des métaux déjà énumérés. Aucun d'eux ne donne coloration ou précipité.

2° *Etude quantitative de la coloration :*

L'examen des figures 58, 59, 60 et 61 montre que la coloration atteint immédiatement son intensité maximum avec les solutions ferriques de concentration supérieure à 3 ctg par litre. Cette intensité se maintient constante pendant les 40 minutes de l'observation.

Avec les solutions de concentration plus faible, la teinte se développe rapidement dans les premières minutes de la réaction; elle s'accentue ensuite de plus en plus lentement et ne se stabilise que vers la quarantième minute.

L'opacité maximum obtenue dépend relativement peu de la concentration du réactif. Manifestement plus élevée pour les fortes teneurs en fer avec la solution d'acide sulfosalicylique à 20 pour 100, elle est constante avec les autres concentrations du réactif. A 5 pour 100, celui-ci donne cependant une qualité de teinte permettant un dosage plus poussé. De fait, ce réactif nous a permis d'effectuer des déterminations de concentrations ferriques au 1/2 et au 1/4 de milligramme par litre.

Le tableau XXXVII et la figure 62 illustrent ces observations.

TABLEAU XXXVII

correspondant à la figure 62

Concentration en ion Fe III pour 1000	Concentration de la solution d'acide sulfosalicylique p. 100			
	20	10	5	1
0,25	95	85	87	86
0,10	89	78	80	78
0,05	73	68	69	63
0,03	51	53	55	50
0,01	26	23	27	25
0,005	13	15	19	17
0,002	7	9	11	9
0,001	6	7	10	8
0,0005		5	6	5
0,00025			2	

FIGURE 62

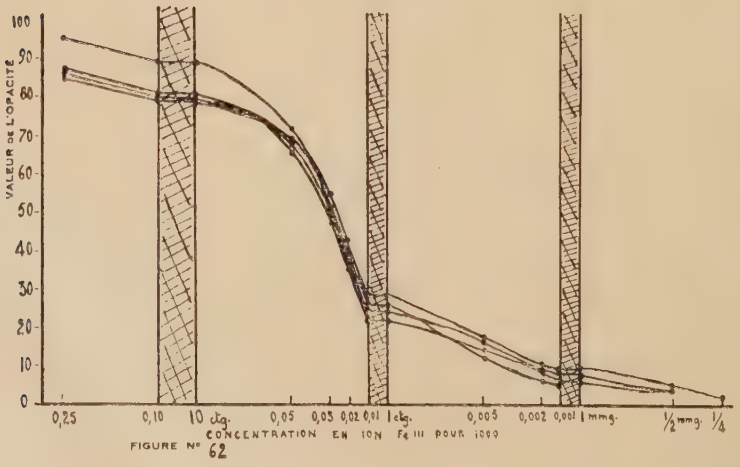


FIGURE N° 62

Accélération de la vitesse de réaction par l'eau oxygénée:

Ayant remarqué que la coloration rose obtenue avec les faibles concentrations en ion FeIII s'accentue lentement au cours de l'observation, nous nous sommes demandé si ce phénomène n'est pas dû à une oxydation par l'air.

Un essai de catalyse par le sulfate de cuivre n'a pas donné de résultats.

L'emploi de l'eau oxygénée s'étant révélé intéressant, nous avons étudié systématiquement la réaction ainsi obtenue.

Partant de concentrations ferriques inférieures ou égales à 1 ctg par litre et utilisant la solution d'acide sulfosalicylique à 20 pour 100 qui donne, à ces faibles doses, les plus mauvais résultats, nous avons ajouté à chaque milieu réactionnel 1 goutte calibrée d'eau oxygénée. Nous avons établi, selon le protocole habituel, les courbes de variation de la teinte en présence d'eau oxygénée à 1 puis à 2,5 volumes.

FIGURE 63

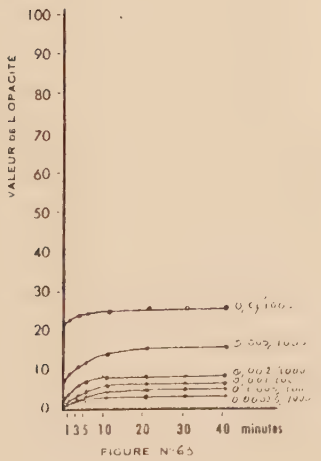


FIGURE N°63

(H_2O_2 à 1 volume)

FIGURE 64

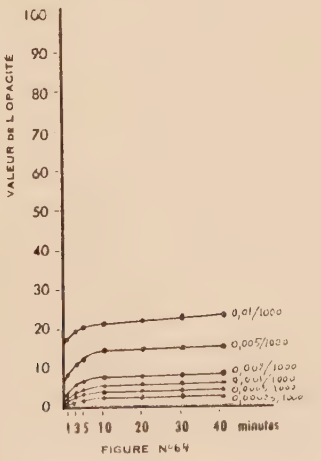


FIGURE N°64

(H_2O_2 à 2,5 volumes)

Ces courbes montrent qu'avec l'eau oxygénée à 1 volume, l'opacité maximum est restée identique, mais son temps d'apparition est beaucoup plus réduit. Au contraire, avec l'eau oxygénée à 2,5 volumes, si l'opacité maximum est atteinte dans un temps aussi court, sa valeur est diminuée.

Lors d'un dosage effectué par cette technique, il convient donc d'ajouter 1 goutte d'eau oxygénée à 1 volume par 6 ml de milieu réactionnel; la précocité de la lecture en sera améliorée.

Préparation d'une gamme étalon artificielle :

La variation très sensible de la teinte en fonction de la concentration en ion FeIII, et l'aisance de comparaison de cette coloration, nous ont incité à établir une gamme colorée artificielle.

Les formules sont les suivantes :

Concentration en ion Fe III pour 1000	SERIE I			SERIE II	
	Solution de Nitrate de Co à 30 %	Solution de Sulfate de Cu à 30 %	Eau distillée	Solution de MnO_4K à 0.10 %	Eau distillée
0,07	69,2 ml	0	30,8 ml	12,5 ml	87,5 ml
0,05	47,35 ml	5,3 ml	47,35 ml	6,25 ml	93,75 ml
	Solution de Nitrate de Co à 10 %	»	»	»	»
0,03	89,6 ml	10,4 ml	0	0,75 ml	99,25 ml
0,01	23 ml	4,6 ml	72,4 ml	0	0
0,008	19,1 ml	4,4 ml	76,5 ml	0	0
0,006	14,3 ml	3,57 ml	82,13 ml	0	0
0,004	9,14 ml	2,43 ml	88,13 ml	0	0
0,002	7,69 ml	2,56 ml	89,75 ml	0	0
0,001	4,87 ml	1,62 ml	93,51 ml	0	0
0,0005	2,42 ml	0,50 ml	97,08 ml	0	0
0,00025	2,22 ml	0,55 ml	97,23 ml	0	0
Essai à blanc	2 ml	0,80 ml	97,2 ml	0	0

L'intensité de la teinte ne permet pas de dépasser un taux de 7 ctg de fer par litre. Les concentrations supérieures donnent une opacité trop forte pour que les variations soient aisément appréciables.

La gamme est établie pour être comparée à des dosages effectués dans les conditions qui nous ont paru être les plus favorables : 5 ml de solution ferrique - 1 ml de solution d'acide sulfosalicylique à 5 pour 100, et 1 goutte d'eau oxygénée à 1 volume. La lecture doit se faire entre 5 et 10 minutes.

La tonalité de la coloration est obtenue par un mélange de sels de cobalt et de cuivre.

Un reflet mauve s'ajoute à la coloration rouge donnée par les concentrations de fer à 7 - 5 et 3 centigrammes par litre; il devient nécessaire, dans ces trois cas, d'utiliser du permanganate de potassium. Ce dernier, ne pouvant être mélangé aux sels précédents, doit être placé dans une deuxième série de tubes que l'on juxtapose à la précédente.

On compare au bloc de WALPOOLE selon la technique classique de la colorimétrie.

ESSAI DE DOSAGE PAR LE SULFOSALICYLATE DE SODIUM

La réaction colorée, donnée par l'acide sulfosalicylique et l'ion FeIII, se développe dans le milieu acide du réactif. La persistance de cette coloration en milieu acide minéral permettrait l'application de cette technique au dosage de solutions ferriques acides.

Pour en déterminer les possibilités, nous avons employé une solution de sulfosalicylate de sodium neutre. Nous avons étudié, dans les conditions habituelles de l'expérience, la réaction en milieu neutre, puis en milieu acide, en présence de différents acides minéraux.

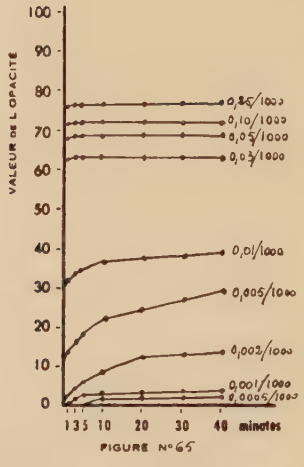
Pour pouvoir comparer sans cause d'erreur due au réactif, les courbes obtenues à celles données par l'acide sulfosalicylique, on a préparé le sulfosalicylate de sodium par neutralisation exacte du réactif précédemment employé.

ETUDE DE LA REACTION EN MILIEU NEUTRE

Nous avons établi les courbes de variation de l'opacité pour des concentrations de réactif à 15, 10 et 5 pour 100.

Résultats :

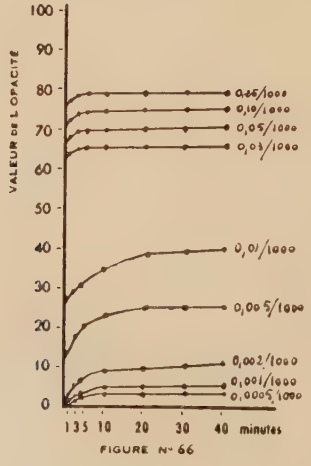
FIGURE 65



(Le réactif est une solution de sulfosalicylate de sodium à 15 pour 100)

Après 5 minutes, la dilution ferrique à 0,00025 pour 1000 développe une légère coloration jaune rosée qui va en s'accentuant mais demeure toujours hors de la limite de sensibilité.

FIGURE 66



(Le réactif est une solution de sulfosalicylate de sodium à 10 pour 100)

La dilution ferrique à $\frac{0,00025}{1000}$ développe une teinte légère après 5 à 10 minutes; elle est hors de la limite de sensibilité.

FIGURE 67

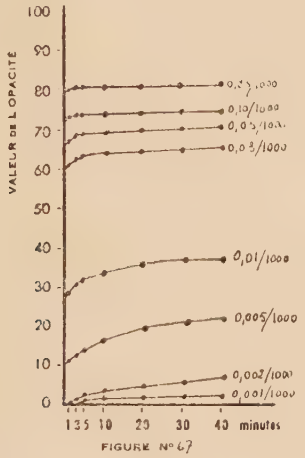


FIGURE N° 67

(Le réactif est une solution de sulfosalicylate de sodium à 5 pour 100)

La solution à 0,0005 gramme d'ion FeIII par litre donne, après 5 minutes, une légère coloration jaune, hors de la limite de sensibilité.

Observations :

1° *Caractères organoleptiques de la coloration :*

La teinte donnée par la réaction au sulfosalicylate de sodium diffère légèrement de celle obtenue avec l'acide sulfosalicylique. Rouge pour les fortes teneurs en fer, elle vire à l'orangé pour les teneurs moyennes et au jaune pour les solutions très diluées.

La limite de sensibilité est de 1/2 milligramme d'ion FeIII par litre.

L'eau oxygénée n'a ici aucune action sur la coloration.

2° *Etude quantitative de la teinte :*

Quelle que soit la concentration du réactif (5 à 15 pour 100 de sulfosalicylate de sodium), les intensités obtenues sont pratiquement les mêmes pour chaque dilution ferrique.

Avec la solution de sulfosalicylate de sodium à 5 pour 100, on note cependant un léger affaissement de l'intensité pour les concentrations ferriques inférieures à 1 ctg par litre.

Si on compare les gammes ainsi obtenues à celles que donne l'acide sulfosalicylique, on constate que :

1° pour les teneurs en fer supérieures à 5 ctg par litre, la variation des intensités est beaucoup plus grande avec l'acide qu'avec le sel;

2° pour les concentrations ferriques égales ou inférieures à ce taux, les résultats sont inverses : la variation est plus grande avec le sel qu'avec l'acide.

Le tableau XXXVIII illustre ces observations.

TABLEAU XXXVIII

Solution d'ion Fe III de concentration pour 1000 de	Intensités obtenues avec l'acide sulfosalicylique à 10 %	Intensités obtenues avec le sulfosalicylate de sodium à 10 %	Différences
0,25	85	79	— 6
0,10	78	75	— 3
0,05	68	71	+ 3
0,03	53	66	+ 13
0,01	23	40	+ 17
0,005	15	27	+ 12
0,002	9	11	+ 2
0,001	7	5	— 2
0,0005	5	4	— 1

ETUDE DE LA REACTION EN MILIEU ACIDE

Cette étude a été faite par action sur une dilution ferrique à 0,10 pour 1000 d'une solution de sulfosalicylate de sodium à 10 pour 100, en présence d'acides sulfurique, chlorhydrique puis nitrique à des concentrations variables.

A 5 ml de la dilution ferrique, on a ajouté 1 ml du réactif et 2 ml de solution d'acide, aux titres indiqués sur les figures. Les courbes de variation d'opacité ont été établies selon la technique habituelle.

Un essai à blanc a été fait comme test de référence.

Résultats :

FIGURE 68

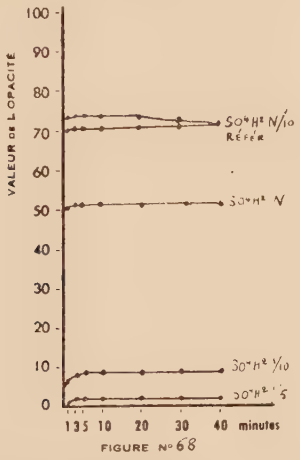


FIGURE N° 68

(Courbes établies en milieu sulfurique)

En présence d'acide sulfurique pur, aucune coloration ne se développe. Bien que perceptible, la teinte est hors de la limite de sensibilité avec l'acide sulfurique au 1/2.

FIGURE 69

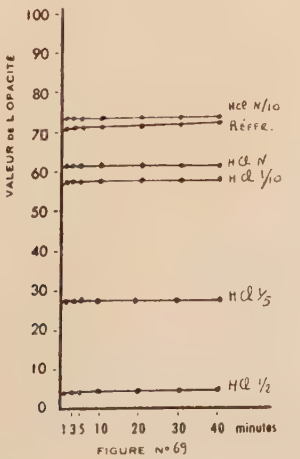


FIGURE N° 69

(Courbes établies en milieu chlorhydrique)

L'acide chlorhydrique pur ne peut être employé, la formation d'acide chloroferrique masquant toute autre réaction colorée.

FIGURE 70

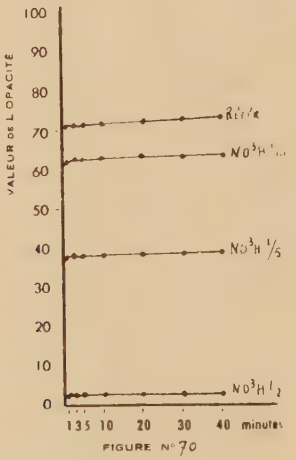


FIGURE N° 70

(Courbes établies en milieu nitrique)

En présence d'acide nitrique pur, la coloration rose violacé obtenue, bien que perceptible, est hors de la limite de sensibilité.

Observations :

De l'étude de ces figures il ressort que l'acidité forte, quelle que soit son origine, est défavorable à la réaction.

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus avec les différents acides employés en solutions diverses et non titrées, nous avons calculé pour chaque dilution la concentration en ion Hydrogène de 1000 ml du mélange réactionnel. En fonction de cette concentration, nous avons établi les courbes de variation de l'opacité de la teinte.

La figure ainsi obtenue (figure n° 71) montre que pour des concentrations finales du liquide réactionnel comprises entre la neutralité et une acidité de 0,2 N par litre, la teinte n'est pas sensiblement modifiée. Par contre, pour une concentration d'acide de 0,5 N, la coloration perd 50 % de son

intensité; elle en perd 75 % pour une concentration de 0,8 N, et 90 % pour une concentration N.

Ces chiffres s'entendent pour le volume final de la réaction. Le réactif ajouté étant neutre, la limite du taux d'acidité qui permet d'obtenir les teintes correspondantes est à multiplier par le rapport 8/7.

L'augmentation obtenue est trop faible pour nuire aux conclusions.

FIGURE 71

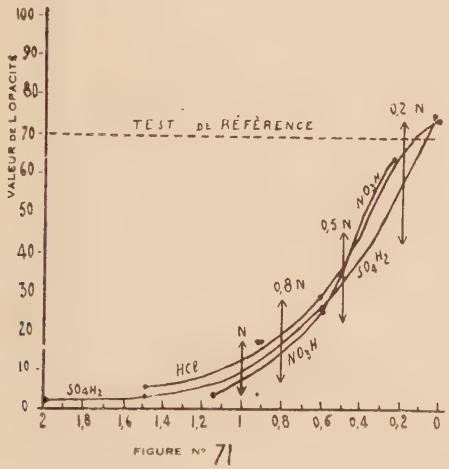


FIGURE N° 71

COMPARAISON DE LA SENSIBILITE DES REACTIONS FEIII — ION SULFOSALICYLIQUE AUX TECHNIQUES CLASSIQUES DE DOSAGE COLORIMETRIQUE :

Nous avons à nouveau placé dans un graphique récapitulatif des techniques de dosage du fer, les résultats les plus satisfaisants obtenus avec l'acide sulfosalicylique et le sulfosalicylate de sodium.

Les concentrations de choix sont une solution à 5 p. 100 de l'acide et à 10 p. 100 du sel.

Les mesures d'opacité ont été prises dans un temps au plus égal à 20 minutes.

FIGURE 72

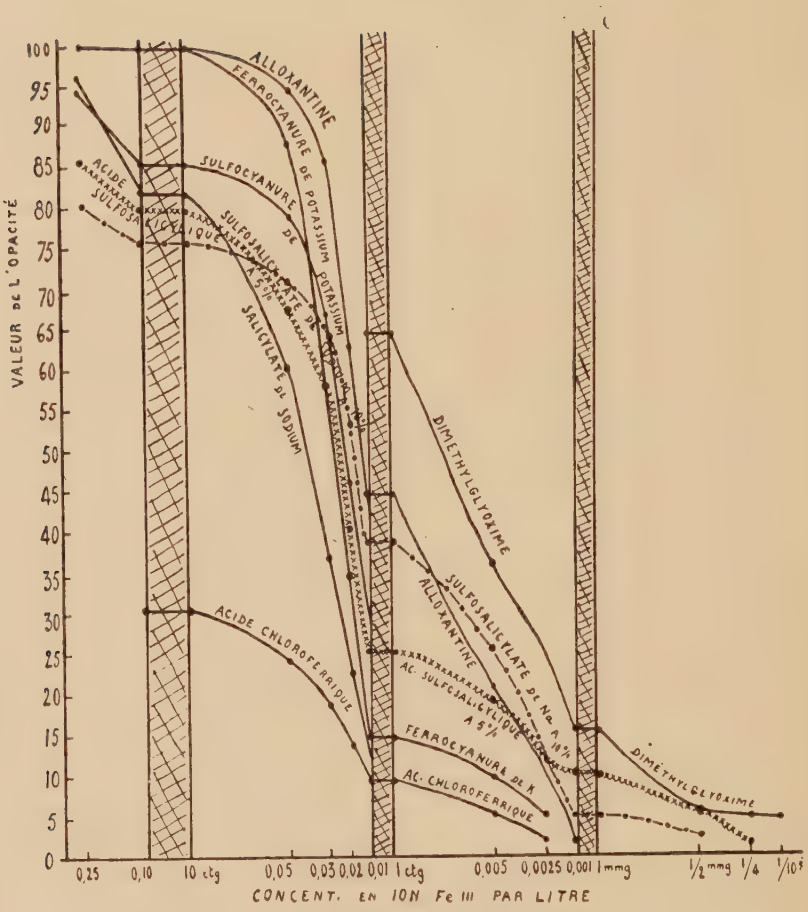


FIGURE N° 72

Ce graphique nous montre que, dans l'intervalle des concentrations ferriques de 10 à 1 ctg par litre, la technique à l'acide sulfosalicylique est légèrement supérieure à celle au salicylate de sodium et nettement inférieure à toutes les autres.

Pour les concentrations étagées de 1 ctg à 1 milligramme, la méthode à l'acide sulfosalicylique donne au contraire des résultats supérieurs à ceux de la technique au ferrocyanure de potassium, et dépasse en sensibilité, à partir de 0,0005 p. 1000, la technique à l'alloxantine.

Pour les concentrations inférieures à 1 milligramme par litre, l'acide sulfosalicylique est plus sensible que tous les autres réactifs à l'exception de celui à la diméthylglyoxime.

La courbe correspondant au sulfosalicylate de sodium permet de donner des conclusions identiques. Déficiente vis-à-vis des techniques classiques, à l'exception de celle au salicylate de sodium, pour les concentrations ferriques supérieures à 3 ctg par litre, la méthode au sulfosalicylate de sodium donne d'excellents résultats pour les concentrations inférieures à cette dose. Elle présente des opacités identiques en valeur absolue et en variation à celles de la méthode à l'alloxantine. Elle la dépasse en sensibilité puisqu'elle atteint le 1/2 milligramme par litre.

CHAPITRE IX

ESSAI DE DOSAGE DE L'ION Fe III PAR LE TANNATE D'OREXINE ET CERTAINS DÉRIVÉS TANNIQUES

TANNATE D'OREXINE

La littérature indique que le tannate d'Orexine donne avec l'ion FeIII une coloration verte.

Nous avons étudié cette réaction selon le protocole habituel.

Le tannate d'orexine, très peu soluble dans l'eau, se dissout plus aisément en milieu légèrement acide. L'élévation de température accroît considérablement sa solubilité. Nous avons constaté que le milieu optimum de dissolution du sel est une solution chlorhydrique au 1/10e en volume, et que sa concentration maximum est de 3,5 pour 1000. Un tel réactif ne conserve sa limpidité que quelques heures. Pour des taux supérieurs en acidité ou en sel, les solutions limpides à chaud troublent dès le refroidissement.

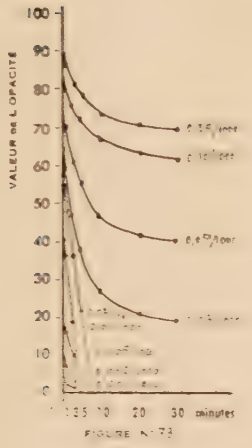
CONDITIONS DE L'EXPERIENCE :

A 5 ml de solution ferrique on ajoute 0,5 ml du réactif.

Nous avons établi les courbes de variation de l'opacité des teintes obtenues avec les dilutions ferriques habituelles.

Résultats :

FIGURE 73



(Le réactif est une solution de tannate d'orexine à 0,35 pour 100)

Observations :

1° *Caractères organoleptiques de la coloration :*

Dès l'addition du réactif, il se développe une teinte bleue qui, au cours des premières minutes, vire au vert malachite.

La sensibilité de la réaction atteint le milligramme d'ion FeIII par litre.

2° *Etude quantitative de la coloration :*

L'examen de la figure n° 73 montre que l'intensité maximum de la teinte est obtenue immédiatement, et qu'elle décroît très rapidement dans les premières minutes. Pour les concentrations ferriques supérieures ou égales à 0,03 pour 1000, les intensités ont tendance à se stabiliser après 20 minutes. La chute de l'intensité est toujours d'autant plus importante que la concentration ferrique est plus faible. Pour les concentrations inférieures à 0,03 pour 1000, cette chute est telle que la coloration disparaît avant 10 minutes.

Nous avons étudié l'influence d'une diminution de concentration du réactif sur la réaction, à l'aide d'une solution de tannate d'orexine à 0,20 pour 100.

Résultats :

FIGURE 74

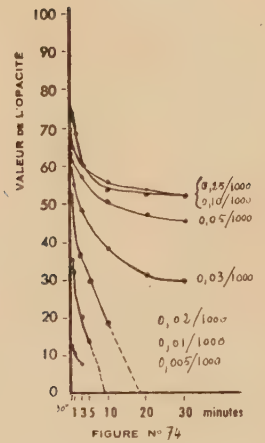


FIGURE N° 74

(Le reactif est une solution de tannate d'oroxine à 0,20 pour 100)

Comme dans le cas de la figure n° 73, la teinte primitivement bleue vire très rapidement au vert.

De l'examen de cette figure, il ressort que :

1° les intensités maxima obtenues sont inférieures à celles que donne le réactif à 0,35 pour 100;

2° elles sont moins étalées;

3° leur décroîssance est du même type; elle est cependant plus faible pour les concentrations ferriques inférieures à 0,03 pour 1000.

La limite de sensibilité de la réaction ne dépasse pas 5 milligrammes de fer par litre.

INFLUENCE DE L'ACIDITE :

Partant d'une solution ferrique à 0,10 pour 1000 et du réactif à 0,35 pour 100, nous avons étudié l'influence de l'acidité sur la réaction.

A 5 ml de la solution ferrique, nous avons ajouté 2 ml d'une solution acide à différents titres, puis 0,5 ml du réactif. Un essai à blanc permet de comparer les résultats.

L'expérience montre que seuls l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique N/10 laissent subsister une coloration appré-

ciable. Les concentrations supérieures ou égales à la normalité détruisent entièrement la teinte.

FIGURE 75

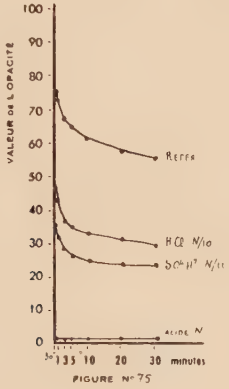


FIGURE N° 75

TANINS

En raison de la composition du tannate d'orexine, nous avons recherché l'influence du tanin sur l'ion FeIII.

Nous avons employé une solution tannique à 0,20 pour 100, équivalente en tanin au réactif utilisé dans l'étude précédente.

La teinte bleue verdâtre obtenue en présence de solutions diluées d'ion FeIII a été étudiée dans les conditions habituelles.

Résultats :

FIGURE 76

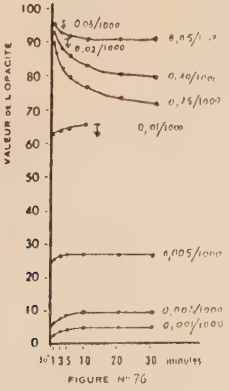


FIGURE N° 76

TABLEAU XXXIX

correspondant à la figure 76

Concentration en ion Fe III pour 1000	Intensités maxima obtenues	
	Après 30 secondes	Après 20 minutes
0,25	91	73
0,10	93	80
0,05	94	90
0,03	93	Précipité
0,02	92	Précipité
0,01	63	Précipité
0,005	25	26
0,002	5	9
0,001	3	5

Observations :

Dans les conditions opératoires précédemment définies, la limite de sensibilité de la réaction est de 1 milligramme de fer par litre.

Les mesures de l'intensité effectuées aussitôt après l'addition du réactif donnent des résultats identiques pour les concentrations ferriques de 0,25 à 0,02 pour 1000. Pour les concentrations inférieures, les intensités sont au contraire largement étalées.

Pour les taux de 0,25 - 0,10 et 0,05 gramme d'ion FeIII par litre, la teinte décroît dès les premières minutes mais reste limpide dans les délais de l'observation. Pour les taux de fer de 0,03 - 0,02 et 0,01, il se forme avant 10 minutes un précipité noir qui s'accentue peu à peu. Pour les concentrations inférieures, la teinte croît légèrement puis se stabilise demeurant à nouveau limpide.

Ces résultats diffèrent profondément de ceux que donne le tannate d'orexine. Il y a donc pour ce dernier une réac-

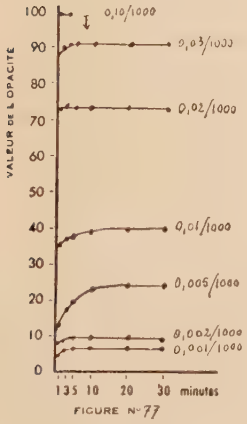
tion complexe des deux constituants vis-à-vis de l'ion ferrique. On retrouve cependant, pour les fortes teneurs en fer, la même allure générale des courbes.

Les résultats donnés par la solution tannique à 0,20 pour 100 marquent un défaut de réactif pour les concentrations ferriques supérieures à 0,05 pour 1000. Les courbes qui les illustrent, présentant l'allure générale de celles du tannate d'orexine, on peut penser qu'il y a pour ce dernier défaut de tanin. Celui-ci doit être dû à ce qu'une fraction très faible de tanin se trouve sous forme libre dans la molécule de tannate d'orexine.

Nous avons donc recherché l'action de concentrations tanniques supérieures sur les mêmes dilutions ferriques.

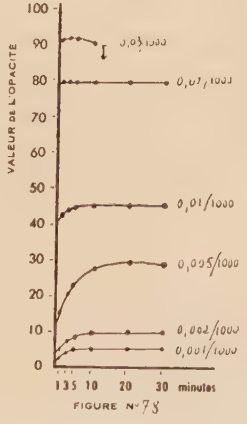
Résultats :

FIGURE 77



(Le réactif est une solution de tanin à l' éther à 0,5 %)

FIGURE 78



(Le réactif est une solution de tanin à l'éther à 2 %)

De l'étude des figures 77 et 78, il ressort que :

1° L'intensité maximum de la teinte est immédiate pour les concentrations ferriques supérieures à 1 ctg par litre, et reste stable dans les délais de l'expérience.

Pour les concentrations inférieures, la stabilité ne s'établit qu'après environ 10 minutes.

2° La limite de sensibilité de la réaction est de 1 milligramme pour les deux concentrations de réactif étudiées.

3° Les intensités de teinte sont à peine plus élevées lorsque la concentration du réactif passe de 0,5 à 2 pour 100. Dans les deux cas, elles sont largement étalées pour les concentrations ferriques inférieures à 0,03 pour 1000.

4° Pour les concentrations ferriques supérieures à cette valeur, il apparaît plus ou moins rapidement un précipité de tannate ferrique.

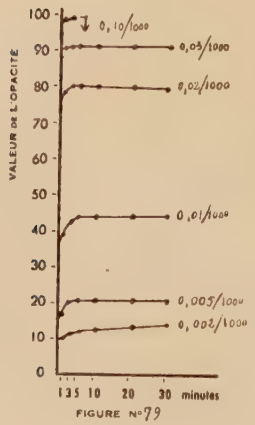
Influence de la nature du tanin.

Le tanin n'étant pas un corps pur, nous avons voulu voir si divers échantillons donneraient les mêmes résultats.

Nos expériences précédentes ont été faites avec un même tanin à l'éther. Nous les avons renouvelées avec deux tanins à l'alcool, d'origine différente, employés à la concentration de 0,5 pour 100.

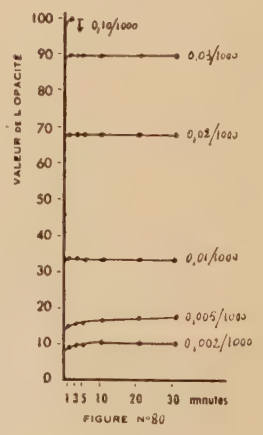
Résultats :

FIGURE 79



(Le réactif est une solution de tanin à l'alcool à 0,5 pour 100)
(Echantillon I)

FIGURE 80



(Le réactif est une solution de tanin à l'alcool à 0,5 pour 100)
(Echantillon II)

Les courbes précédentes, ainsi que celles qui furent établies au cours de cette étude, montrent que, pour les dilu-

tions ferriques comprises dans la zone sensible de la réaction (inférieures à 0,03 pour 1000), les intensités de teinte obtenues diffèrent selon l'échantillon de tanin employé. Elles varient ainsi entre 33 et 14 pour la concentration ferrique à 0,01 pour 1000, et entre 67 et 79 pour celle à 0,02.

De ce fait, la réaction, malgré sa sensibilité, ne peut être retenue pour un dosage colorimétrique du fer.

ACIDE GALLIQUE

L'acide gallique étant un composé essentiel des tanins, nous avons étudié son action sur l'ion FeIII.

Nous avons établi selon le processus habituel les courbes de variation de l'opacité en fonction des concentrations respectives en fer et en acide gallique.

A 5 ml de dilution ferrique on a ajouté 0,5 ml de réactif.

Résultats :

FIGURE 81

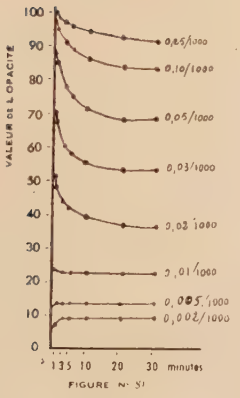


FIGURE N° 81

(Le réactif est une solution d'acide gallique à 1 pour 100)

FIGURE 82

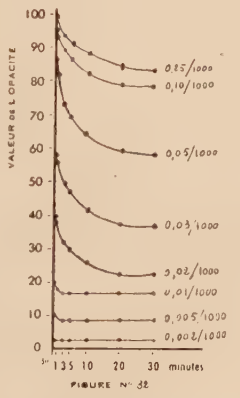


FIGURE N° 82

(Le réactif est une solution d'acide gallique à 0,50 pour 100)

FIGURE 83

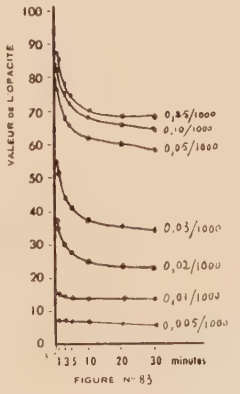


FIGURE N° 83

(Le réactif est une solution d'acide gallique à 0,20 pour 100)

Observations :

1° *Etude qualitative de la coloration :*

La teinte bleue qui suit l'addition du réactif vire rapidement au bleu grisâtre. Pour les faibles concentrations ferriques, on obtient directement cette dernière teinte.

2° *Etude quantitative de la coloration :*

a) Pour les fortes teneurs en fer, la concentration d'acide gallique à 0,20 pour 100 donne un affaissement de l'intensité dû à un défaut de réactif. Pour les faibles teneurs, les intensités sont au contraire normales. La sensibilité de la réaction n'excède pas cependant 5 milligrammes de fer par litre.

b) Pour les concentrations de réactif à 0,5 et 1 pour 100, l'étalement des teintes est homogène. La limite de sensibilité est de 2 milligrammes de fer par litre.

c) L'intensité de la coloration atteint son maximum dès l'addition du réactif. Elle s'écroule dans les premières minutes, comme dans le cas du tannate d'orexine, mais, à l'encontre de celui-ci, sa chute est d'autant plus grande que la concentration ferrique est plus forte. Une stabilité relative s'obtient après 30 minutes pour les solutions fortement concentrées; elle est immédiate pour les faibles.

L'affaissement, qui suit l'addition du réactif, ne permet pas d'appliquer cette réaction à un dosage de l'ion FeIII.

CHAPITRE X

DOSAGE DU FER PAR L'ACIDE THIOACÉTIQUE ET ESSAI DE DOSAGE PAR LE SULFURE DE SODIUM

En 1934, Tompsett proposa une technique de dosage du fer basée sur l'action de l'acide thioacétique (46). Cette méthode, nullement influencée par les produits organiques, permet un dosage aisé de l'ion fer dans le plasma sanguin et dans certains liquides biologiques.

L'acide thioacétique donne en effet, avec ce métal une coloration qui se développe en milieu alcalin, et qui serait due, selon l'auteur, à la formation d'un complexe ferrico-thioacétique. Cette coloration croît avec le temps par un phénomène d'oxydation à l'air. Elle est donnée par les ions FeII et FeIII.

Tompsett signale qu'en milieu alcalin la teinte obtenue est pourpre pour les fortes concentrations en fer, et rose pour les faibles. L'ammoniaque est, d'après lui, l'alcali le plus favorable à la réaction.

En milieu acide, l'ion FeIII est réduit en ion FeII qui, par addition d'ammoniaque, développe des colorations identiques.

Destinée au dosage du fer dans les produits biologiques, cette technique est basée sur le principe suivant : On traite le liquide à étudier par l'acide thioacétique, puis par l'acide trichloracétique à 20 pour 100. Le filtrat est additionné d'ammoniaque et la coloration obtenue comparée à une gamme étalon.

Pour étudier cette technique comparativement à celles que nous avons exposées nous avons ajouté, selon le protocole indiqué par Tompsett, 0,33 ml d'acide thioacétique et 2,5 ml d'acide trichloracétique à 2 ml des différentes solutions ferriques habituelles. Nous avons complété à 5 ml avec de l'eau distillée et ajouté, après filtration, 1 ml d'ammoniaque.

Dans chaque cas, les liquides obtenus sont, avant filtration, excessivement troubles et jaunâtres par suite de la décomposition par l'acide trichloracétique de l'acide thioacétique employé. La filtration est difficile, le filtre n'étant pas colmaté par la présence de substances organiques arrêtant le soufre colloïdal.

Après addition d'ammoniaque, il se forme, pour les concentrations en fer supérieures à 0,03 p. 1000, un précipité noir floculé plus ou moins abondant, surmonté d'un liquide louche verdâtre. Pour les concentrations ferriques égales ou inférieures à 0,01 pour 1000, le précipité se transforme en un louche de plus en plus léger au sein d'un liquide vert jaunâtre toujours trouble et tendant vers le jaune pour les concentrations ultimes.

N'ayant pas retrouvé les résultats de Tompsett, et pensant que la mauvaise réaction pouvait être due à l'acide trichloracétique, nous avons étudié le comportement de l'acide thioacétique en solution aqueuse exempte de fer.

Nous avons fait les constatations suivantes :

1° L'acide thioacétique ajouté à 5 ml d'eau distillée dans les proportions indiquées par Tompsett, donne tout d'abord une émulsion de goutelettes huileuses de l'acide dans l'eau. Par agitation à froid, ces goutelettes disparaîssent et il se forme un louche colloïdal de soufre tandis que le milieu s'acidifie. Dans ces conditions, il y a, en effet, dissolution et hydrolyse.

2° Si on effectue la même opération au bain-marie bouillant, la dissolution de l'acide est plus aisée, mais l'hydrolyse étant plus intense, le louche est plus abondant.

3° La présence d'ammoniaque n'empêche pas la précipitation du soufre colloïdal bien qu'elle la minimise.

4° Si on opère avec des solutions plus diluées d'acide thioacétique, cet inconvénient se manifeste de moins en moins au fur et à mesure que la dose employée est plus faible. Le louche dû au soufre colloïdal arrive notamment à disparaître après un séjour de quelques minutes au bain-marie bouillant.

En nous basant sur ces constatations, nous avons établi la technique suivante :

A 5 ml de solution ferrique neutre ou acide, on ajoute 1/20e de ml, soit trois gouttes, d'acide thioacétique, et 1 ml d'ammoniaque officinal. On porte 3 minutes au bain-marie bouillant et on fait la lecture entre 5 et 10 minutes, le temps zéro correspondant au mélange des produits réactionnels.

Nous avons établi, dans ces conditions opératoires, les courbes de variation de l'opacité en fonction de diverses concentrations ferriques.

Résultats :

FIGURE 84

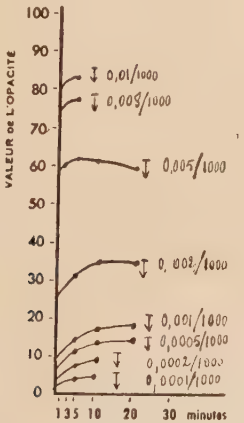


FIGURE N° 84

La dilution ferrique à un dixième de milligramme par litre donne une légère teinte jaune verdâtre, à la limite de sensibilité.

Observations :

1° *Caractères organoleptiques de la coloration :*

Pour les concentrations de fer supérieures à 1 etg par litre, un abondant précipité noir se forme dès le mélange des produits réactionnels. Pour les concentrations inférieures, le précipité n'apparaît qu'au bout d'un certain temps et laisse apprécier la coloration qui le précède. Cette dernière est verte pour les concentrations ferriques supérieures à 0,002 pour 1000; elle tend vers le jaune pour les concentrations inférieures.

Dans tous les cas, même pour les solutions très diluées, les teintes obtenues sont instables. Elles donnent lieu après quelques instants à la formation de louches plus ou moins intenses dont les moments d'apparition sont indiqués par des flèches sur la figure 84.

Tous les cations précipitant par l'hydrogène sulfuré en milieu acide ou alcalin, donnent à froid par action d'acide thioacétique, des thioacétates insolubles diversement colorés. A chaud, ces précipités changent progressivement de teinte jusqu'à prendre celle de leur sulfure respectif.

Nullement spécifique, cette réaction demeure intéressante par sa sensibilité. Elle permet de déceler, selon la technique exposée, 1/10e de milligramme de fer par litre.

2° *Etude quantitative de la coloration :*

L'étude de la figure n° 84 montre que la réaction n'est pas instantanée. Elle atteint son maximum 10 minutes environ après le début de l'opération.

La technique à l'acide thioacétique, telle que nous l'avons exposée, s'applique seulement de façon pratique aux concentrations ferriques égales ou inférieures à 7 milligrammes par litre.

Tompsett signale, dans ses observations, qu'il se forme au cours de la réaction un thioacétate ferreux. L'aspect du précipité obtenu au cours de nos expériences et les remarques faites avec d'autres cations dans des conditions similaires, amènent à penser qu'on se trouve en présence non d'un thioacétate, mais d'un sulfure. Dès lors, il paraît nécessaire de comparer les résultats de cette technique à ceux qui seraient obtenus avec un sulfure alcalin

ETUDE DE LA FORMATION DE SULFURE FERREUX EN MILIEU SODIQUE :

A 5 ml de solution ferrique de concentrations diverses, on ajoute 1 ml de sulfure de sodium. On établit les courbes de variation de l'intensité.

Le réactif doit être préparé longtemps à l'avance et filtré sur verre fritté.

Résultats :

FIGURE 85

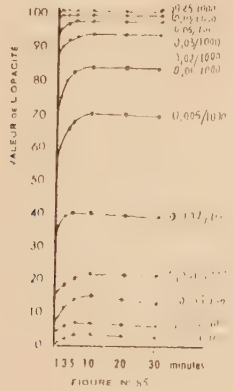


FIGURE N° 85

Observations :

1° *Caractères organoleptiques de la coloration :*

Pour les concentrations étudiées, toutes inférieures à 0,25 pour 1000, nous n'avons jamais remarqué, dans les délais d'observation, la formation d'un louche ou précipité. Il se développe seulement une coloration vert malachite stable.

La sensibilité de la technique est excellente : celle-ci permet de déceler 1/10e de milligramme de fer par litre.

Pour les solutions ferriques à 0,25 et à 0,10 pour 1000, l'intensité de la coloration est telle que la teinte semble noire.

Comme l'acide thioacétique, le sulfure de sodium est dépourvu de toute spécificité.

2° *Etude quantitative de la coloration :*

L'examen de la figure n° 85 montre que la coloration n'est pas immédiate. Elle n'atteint son maximum qu'après environ 10 minutes, mais reste ultérieurement stable dans les délais d'observation.

La proportionnalité de la teinte est convenablement étalée en fonction des concentrations ferriques.

COMPARAISON DES INTENSITES OBTENUES PAR LES METHODES A L'ACIDE THIOACETIQUE ET AU SULFURE DE SODIUM :

FIGURE 86

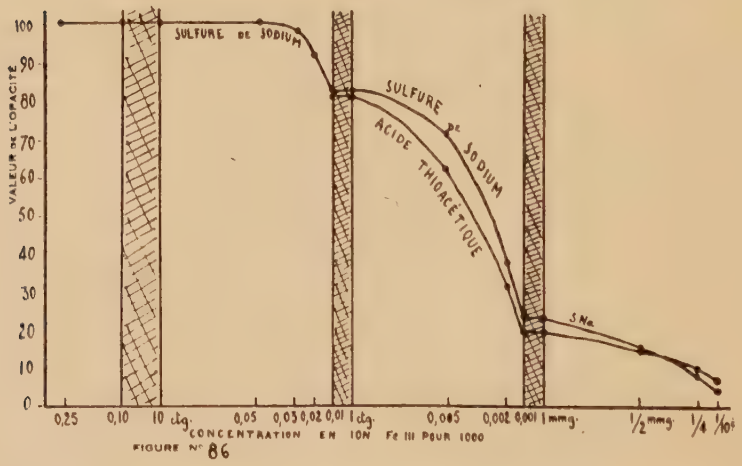


FIGURE N° 86

La figure 86 montre que les courbes des deux techniques se superposent presqu'exactement. Il est donc vraisemblable qu'on obtient dans les deux cas du sulfure ferreux dont les conditions de stabilité seraient meilleures en milieu sodique (cas du sulfure) qu'ammoniacal (cas du thioacétate). Ceci expliquerait la floculation rapide en présence de faibles concentrations ferriques que l'on observe avec l'acide thioacétique.

COMPARAISON DE CES DEUX TECHNIQUES AUX METHODES COLORIMETRIQUES CLASSIQUES DE DOSAGE DU FER.

L'examen de la figure 87 montre que la technique à l'acide thioacétique telle que nous l'avons exposée, et plus encore celle au sulfure de sodium sont très supérieures dans toute la gamme des concentrations ferriques à toutes les autres méthodes.

FIGURE 87

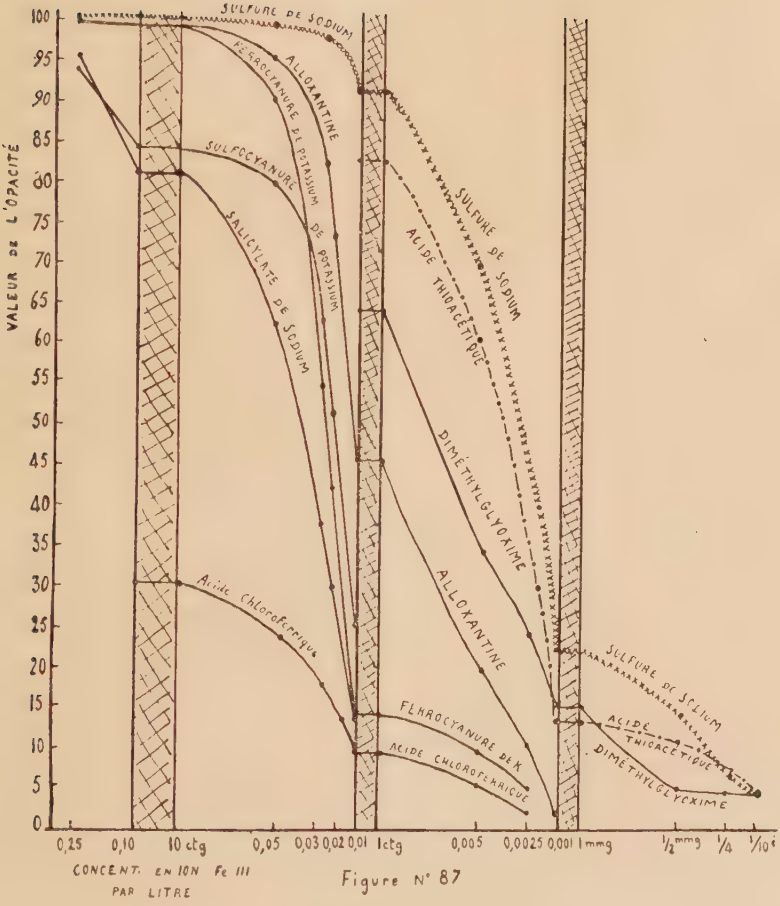


Figure N° 87

Leur inconvénient manifeste est de ne pouvoir être mises en œuvre qu'en milieu dépourvu de cation donnant un sulfure insoluble. Elles peuvent, par contre, être utilisées pour des solutions ferriques même très acides.

CONCLUSIONS

Nous avons étudié, dans ce travail, les réactions colorées que donne l'ion FeIII en présence de certaines substances organiques. Pour chacune d'elles, l'étude a été faite par photocolorimétrie. Les techniques nouvelles que nous avons expérimentées et mises au point ont été comparées aux méthodes classiques de dosage du fer.

Les résultats obtenus sont les suivants :

1° Action du Phénylpyruvate de sodium.

Ce sel donne avec l'ion FeIII une coloration vert intense qui s'évanouit avec le temps. Nous avons étudié les variations de son intensité et de ses vitesses d'apparition et de disparition en fonction des concentrations respectives de fer et de phénylpyruvate de sodium. La réaction est spécifique. Sa sensibilité optimum est de 3 milligrammes d'ion FeIII par litre; elle est obtenue avec le réactif titré à 0,05 p. 100.

L'application de cette réaction au dosage du fer nécessite l'observation de conditions précises :

Délai de comparaison de 10 minutes;

Concentration harmonieuse du réactif par rapport aux teneurs en fer : réactif à 1 pour 100 de phénylpyruvate de sodium pour les concentrations ferriques de 0.25 à 0,01 pour 1000,

réactif à 0,05 pour 100, pour celles de 1 ctg à 3 milligrammes.

Dans le premier cas, la réaction est comparable à celle du Bleu de Prusse. Dans le second, plus sensible que celle du Bleu de Prusse, elle est inférieure à la technique à l'alloxantine de Denigès.

2° Action du Sulfate d'orthoxyquinoléine.

Le sulfate d'orthoxyquinoléine donne en milieu neutre, avec l'ion FeIII, une coloration verte spécifique et stable. Nous avons étudié les variations de son intensité en fonction des concentrations de fer et de réactif. Cette étude a été renouvelée pour chacune de nos différentes techniques.

Le sulfate d'orthoxyquinoléine donne seulement une coloration lorsque sa concentration est égale ou inférieure à 0,2 pour 100. Pour des teneurs plus élevées, il se forme un précipité dont nous avons défini les modalités d'apparition : il est sous la dépendance du rapport $\frac{\text{Concentration du réactif}}{\text{Concentration ferrique}}$

Quel que soit le taux de sulfate d'orthoxyquinoléine, la sensibilité de la réaction atteint 1 milligramme de fer par litre.

Cette technique n'est cependant pas applicable en raison de la formation de combinaisons insolubles.

Par contre, inversée, elle permet un dosage aisé du sulfate d'orthoxyquinoléine. La concentration ferrique à 0,5 pour 100 donne une coloration perceptible avec une dilution du sel à 1 milligramme par litre.

3° Action de l'Oxyhydrométhylquinoléine.

Ce composé donne avec l'ion FeIII une coloration jaune en milieu neutre, rouge en milieu acide.

a) *en milieu neutre.*

La réaction atteint son intensité maximum après quelques minutes; elle s'y maintient ensuite pratiquement. Elle est spécifique (sauf l'ion Ag) et sa sensibilité atteint 2 milligrammes de fer par litre avec le réactif à 2 pour 100.

b) *en milieu acide.*

L'addition d'un acide non oxydant de concentration N/10 freine la vitesse d'apparition de la teinte, mais accroît son intensité. La tonalité rouge obtenue, facilite l'appréciation des teintes. Ces valeurs se réduisent à mesure que l'acidité du mélange augmente.

La technique peut être appliquée tant en milieu neutre qu'en milieu légèrement acide au dosage de l'ion ferrique. Pour des concentrations supérieures à 1 ctg de fer par litre, elle est comparable à la technique au salicylate de sodium; pour des concentrations inférieures, elle est légèrement plus sensible que celle au ferrocyanure de potassium.

4° Action de l'acide Iodoxyquinoléine sulfonique.

Cet acide donne avec l'ion FeIII une coloration verte spécifique et stable. Elle n'est toutefois proportionnelle à la concentration ferrique que pour des doses inférieures à 1 ctg de fer par litre.

Pour les taux compris entre 1 ctg et 1 milligramme d'ion FeIII, les résultats sont supérieurs à ceux de la diméthylglyoxime. La limite de sensibilité est de 1/2 milligramme.

5° Action de l'acide Phénylquinoléine carbonique.

L'acide phénylquinoléine carbonique donne avec l'ion FeIII une coloration rouge. Cette réaction ne peut s'effectuer qu'en milieu alcoolique concentré. Elle ne permet pas une application pratique au dosage de faibles quantités de fer.

6° Action de l'Iodochloroxyquinoléine.

Ce composé donne en présence de fer une coloration vert émeraude stable en milieu alcoolique. Elle précipite en milieu aqueux. Nos essais de stabilisation, par addition de divers solvants, sont restés infructueux.

7° Action de l'acide sulfosalicylique et du sulfosalicylate de sodium.

L'acide sulfosalicylique donne en milieu ferrique une coloration rouge. Sa limite de sensibilité est de 1/4 de milligramme par litre.

Le sulfosalicylate de sodium donne une coloration jaune dont la limite de sensibilité n'atteint qu'1/2 milligramme.

Dans les deux cas, la teinte est spécifique et stable.

Dans les conditions expérimentales que nous avons indiquées, la concentration optimum du réactif acide est de 5 pour 100 — celle du réactif sodique de 10 pour 100. Ces deux concentrations permettent un dosage colorimétrique du fer avec une sensibilité supérieure à celle du ferrocyanure de potassium.

Nous avons étudié la réaction au sulfosalicylate de sodium en présence d'acides minéraux. Les teintes décroîssent à mesure qu'augmente le taux de l'acide.

8° Action du tannate d'Orexine — des Tanins — de l'acide gallique.

Le tannate d'orexine donne avec l'ion ferrique une coloration bleu-vert instable dont nous avons étudié les modalités de disparition.

Avec le tanin, on obtient dans les mêmes conditions une coloration identique mais stable. D'intensité différente selon l'origine du tanin, on ne peut l'appliquer à une technique de dosage.

L'acide gallique donne des résultats semblables à ceux du tannate d'orexine.

9° Action de l'acide thioacétique et du sulfate de sodium.

Des essais d'application de la méthode à l'acide thioacétique de Tompsett, nous ayant donné de mauvais résultats, nous avons quelque peu transformé sa technique. Ainsi modifiée, elle permet de déceler des doses de 1/10e de milligramme de fer par litre, mais elle ne peut être employée que pour des concentrations inférieures à 0,01 pour 1000. La coloration verte obtenue est instable; elle flocule avec le temps. Nous l'avons comparée à celle que donne le monosulfure de sodium. Les intensités sont les mêmes, mais la teinte est plus stable. Le précipité précédemment obtenu est donc un sulfure et non un thioacétate ferreux.

Appliquées au dosage de l'ion FeIII, ces deux techniques sont plus sensibles que toutes les autres méthodes classiques. Leur inconvénient est leur manque de spécificité.

Vu :
pour le Doyen :
L'Assesseur,
L. CHELLE.

Vu, bon à imprimer :
Le Président,
R. CASTAGNOU.

Vu et permis d'imprimer :
Bordeaux, le 27 Juin 1949.
LE RECTEUR,
A. MARCHAUD.

BIBLIOGRAPHIE

1. Treadwell (F.P.). — *Manuel de Chimie Analytique*, tome II, (analyse quantitative), page 87 (1943).
2. Treadwell. — Tome II, page 88.
3. Treadwell. — Tome II, page 90.
4. Equipe du laboratoire de recherches de Hopkin et Williams Ltd. — Réactifs organiques en analyse minérale, 4e éd. p. 14.
5. *Annales Chim. Phys.* — 3e série, XXX, page 188 (1850).
6. M. Nicloux et G. Welter. — Analyse élémentaire micro-chimique du fer organique. *Bulletin de la Société de Chimie Biologique*. tome III, pages 170-173 (1921).
7. Treadwell. — Tome II, page
8. Treadwell. — Tome II, pages 645-647.
9. Treadwell. — Tome II, pages 650 et 651.
10. Haswell. — *Dingl. Journ.*, CCXL, page 309. Voir supplément du Dictionnaire de Wurtz 1906, article fer, p. 26, et Malvezin et Rivalland. — Procédé de dosage de petites quantités de fer dans les liquides organiques et notamment dans les vins. *Bull. de la Soc. de Chim.*, tome XXIX, page 237 (1921).
11. *Annales de Chim. et de Phys.* — 3e série, XVIII, p. 244 (1846).
12. Brandt. — *Ueber die Anwendung von Diphenylcarbohydrazide als Indikator bei der Eisentitration nach der Bichromatmethod, Z. Anal. Chem.*, tome 45, p. 96 (1906).
13. Barneby and Wilson. — *The application of diphenylcarbazide as indicator in titration of iron with dichromate — J.A.C.S.*, tome 35, p. 156 (1913).
14. *Annales de Chim. et Phys.* — 3e série, XVIII, p. 244 (1846).
15. Treadwell. — Tome II, p. 562.
16. Treadwell. — Tome II, p. 567-569.
17. Treadwell. — Tome II, p. 462.
18. Bertrand. — Guide pour les manipulations de chimie biologique, p. 32 (1913).
19. G. Fontès et L. Thivolle. — *Bull. de la Soc. de Chim. Biol.*, tome IV, p. 614 (1922) et tome V, p. 325 et 782 (1923).
20. *Bul. Soc. Chim.* — Tome XLVI, page 510.
21. Van Nieuwenburg and Blumendal. — *Cerimetric titration of small amounts of iron by means of dipyridyl as an indicator — Mickrochem.*, tome 18, p. 39 (1935).

22. L. Szegoe et B. Cassoni. — *Giorn. Chem. ind. applicata*, tome 15, N° 6, page 281, Juin (1933).
23. Zizine. — Thèse de Paris, tome 41, page 41 (1925).
24. Lapicque. — Thèse de Paris (1897).
25. Berman. — Méthode rapide de dosage du fer dans de petites quantités de sang. *Journ. Chim. Biol.*, tome XXXV, p. 231 (1918)
26. Wolf et Mariott. — *Journ. Biol. Chim.*, tome I, p. 456 (1905-06).
27. A.L. Brown. — Dosage du fer dans le sang. *Ann. Chim. Soc.*, XLIV, page 423 (1922).
28. Zizine. — Thèse de médecine, Paris. Le dosage du fer dans le sang et les organes, tome 41, p. 56-58 (1925).
29. Newton Kugelmass. — Une microméthode de détermination du fer dans les solutions colloïdales. — *Bul. Soc. Chim. Biol.*, tome IV, page 578 (1922).
30. San Yin Wong. — Dosage colorimétrique du fer et de l'hémoglobine du sang. *Journ. Off. Biol. Chim.*, tome LV, pages 421-425 (1923).
31. G. Denigès. — Détermination quantitative des plus petites quantités de phosphates dans les produits biologiques par la méthode « céru.éomolybdique ». C. R. Ac. Sc., 26 octobre 1920, et C. R. Soc. Biol., 10 mai 1921.
32. F.S. Fowweather. — *Biochemical Journal*, tome 28, pages 1.160-1.164 (1934).
33. L. Maquenne. — Sur le dosage de petites quantités de fer. *Bull. Soc. Chim.*, tome XIX, p. 585 (1921).
34. G. Denigès. — L'alloxantine, réactif d'application très générale du ferricum. C. R. Ac. Sc., 9 février 1925, et *Bull. de la Soc. de Pharmacie de Bordeaux*, p. 93 (1925).
35. P.H. Zizine. — Le dosage du fer dans le sang et les organes. Thèse de médecine de Paris (1925).
36. G. Denigès. — Dosage rapide par colorimétrie de très faibles quantités de fer. Application au sang. *Bull. de la Soc. de Pharmacie de Bordeaux*, p. 81 (1929).
37. G. Denigès. — La formaldoxime, réactif très sensible et spécifique des métaux du groupe fer, et notamment du manganèse. *Bull. de la Soc. de Pharmacie de Bordeaux*, p. 101 (1932).
38. P. Lieffrig et X. Buron. — Communication faite au XX^e^ Congrès de Chimie Industrielle du 22 au 28 septembre 1946. Références : *Chimie analytique*, volume XXX, n° 2, février 1948, page 36, et *Presses documentaires*, Paris.
39. Diénert, Wandenbulcke et Dreffier. — Exposé. *Annales du Service d'Hygiène*, p. 176 (1932).
40. Wandenbulcke et Coin. — Exposé. *Annales du Service d'Hygiène*, p. 211 (1938).
41. J.H. Yoe. — 7-iodo 8-hydroxyquinoléine 5-sulfonic acid as a reagent for the colorimetric determination of ferric iron — J.A.C.S., tome 54, p. 4.139 (1932).
42. Yoe and Hall. — A study of 7-iodo 8-hydroxyquinoléine 5-sulfonic acid as a reagent for the colorimetric determination of ferric iron — J.A.C.S., tome 59, p. 872 (1937).

43. Laboratoire de recherches Hopkin et Williams Ltd. — Réactifs organiques en analyse minérale, 4e édition, p. 136.

44. Andreasch. — *Ueber eine der Thioglycolsaüre eigenthümliche Eisen-reaktion — Ber.*, tome 12, p. 1.390 (1879).

45. E. Lyons. — *Thioglycolic acid as a colour test for iron, J.A.C.S.*, tome 49, p. 1916 (1927).

46. S.L. Tompsett. — *Biochem. Journ.*, tome 28, p. 1536-1543, (1934).

47. P. Ray und M.K. Bocs. — *Chinaldinsaüre als analytisches Reagens Bestimmung und Trennung von Kupfer, Zink, Cadmium und Uranium — Colorimetrische Bestimmung von Eisen — Z. Anal. Chem.*, tome 95, p. 400 (1933).

48. C.P. Sideris. — *Colorimetric microdetermination of iron Ind. Eng. Chem.* (Anal.), tome 14, p. 756 (1942).

49. Laboratoire de recherches Hopkin et Williams Ltd. — Réactifs organiques en analyse minérale, 4e édition, p. 70.

50. R. Castagnou et J. Vizet. — L'acide phénylpyruvique et ses dérivés. *Bull. de la Soc. de Pharmacie de Bordeaux*, p. 47 (1947).

51. E. Jungfleisch. — Manipulations de Chimie, 2e édition, page 560 (1893).

TABLE DES CHAPITRES

		INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	—	REVUE DES METHODES DE DOSAGE DES IONS Fe II ET Fe III	2
CHAPITRE II	—	ESSAI DE DOSAGE DE L'ION Fe III PAR LE PHENYLPYRUVATE DE SODIUM	11
CHAPITRE III	—	ESSAI DE DOSAGE DE L'ION Fe III PAR LE SULFATE D'ORTHOXYQUINOLEINE ..	49
CHAPITRE IV	—	ESSAI DE DOSAGE DE L'ION Fe III PAR L'OXYHYDROMETHYLQUINOLEINE	66
CHAPITRE V	—	ESSAI DE DOSAGE DE L'ION Fe III PAR L'ACIDE IODOXYQUINOLEINE SULFONIQUE	84
CHAPITRE VI	—	ESSAI DE DOSAGE DE L'ION Fe III PAR L'ACIDE PHENYL QUINOLEINE CARBONIQUE	91
CHAPITRE VII	—	ESSAI DE DOSAGE DE L'ION Fe III PAR L'IODOCHLOROXYQUINOLEINE	92
CHAPITRE VIII	—	ESSAI DE DOSAGE DE L'ION Fe III PAR L'ION SULFOSALICYLIQUE	94
CHAPITRE IX	—	ESSAI DE DOSAGE DE L'ION Fe III PAR LE TANNATE D'OREXINE ET CERTAINS DERIVES TANNIQUES	110
CHAPITRE X	—	DOSAGE DU FER PAR L'ACIDE THIOACETIQUE ET ESSAI DE DOSAGE PAR LE SULFURE DE SODIUM	119
		CONCLUSIONS	126
		BIBLIOGRAPHIE	130

IMPRIMERIE CENTRALE, 69, Cours National, SAINTES

Dépôt légal — 4e Trimestre, n° 1